
UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 01077693 8

92 Phrairiz I

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

29868. — Paris. Imprimerie Lahure, rue de Fleurus 9.

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

PAR

M. AD. WURTZ

SÉNATEUR
MEMBRE DE L'INSTITUT
DOYEN HONORAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
PROFESSEUR DE CHIMIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

SEPTIÈME ÉDITION

AVEC 133 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS
G. MASSON, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

MDCCCXCIV
1894


LIBRARY
NOV 19 1971
UNIVERSITY OF TORONTO

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

INTRODUCTION

Notions générales sur les actions physiques et les actions chimiques. — Corps simples, corps composés. — Combinaison. — Différence entre la combinaison et le mélange. — Force chimique ou affinité. — Cohésion. — Circonstances qui favorisent les combinaisons chimiques. — Phénomènes qui les accompagnent. — Décomposition.

Les objets matériels qui nous entourent, nous frappent par leur diversité infinie. Chacun sait distinguer le soufre du charbon, le cristal de roche du silex, le fer du cuivre, l'eau de l'esprit-de-vin, le bois de l'ivoire. Tout le monde sait que ces corps diffèrent, non-seulement par leur forme, leur densité, leur structure, mais encore par leur substance même. Ils diffèrent aussi par les changements qu'ils peuvent éprouver. Approchez-les du feu, ils recevront d'une manière très-diverse l'impression de la chaleur. D'abord, ils s'échaufferont plus ou moins rapidement, et transmettront la chaleur plus ou moins vite à travers leur propre matière. Vous ne pouvez tenir à la main, par une de ses extrémités, un petit barreau de fer dont l'autre extrémité est rougie au feu ; vous le ferez impunément avec un cylindre de charbon de bois placé dans les mêmes conditions. Communiquez de la chaleur à l'eau, elle se résoudra en vapeur; enlevez-lui de la chaleur, elle se prendra en glace, si le refroidissement est suffisant. Mais si intense que soit ce dernier, l'esprit-de-vin ne se congèlera jamais. Roulez une pierre

d'aimant dans la limaille de fer, celle-ci s'attachera en aigrettes qui hérisseront les deux extrémités. La limaille de cuivre, au contraire, sera indifférente à l'action de l'aimant.

Le cristal de roche se laisse traverser par la lumière, le silex est opaque.

Ces deux derniers corps sont inaltérables au feu. On peut les faire rougir dans un brasier ardent, mais lorsque la chaleur se sera dissipée, on les retrouvera avec leurs qualités premières. Il n'en sera pas de même avec le charbon du foyer. Ce corps semble disparaître par l'effet de la combustion, et ne laisse qu'une pincée de cendres. Mais il n'a point été détruit, et sa substance se retrouve tout entière dans un air particulier, produit de la combustion. Comme le charbon, le soufre est combustible, et se convertit, en brûlant, en un gaz dont l'odeur suffocante est connue de tout le monde.

Ce charbon, ce soufre n'éprouvent aucune altération lorsqu'on les expose à l'air humide : il n'en est pas de même du fer. Dans le sein d'une atmosphère humide, ce métal ne tarde pas à éprouver un changement frappant et durable. Sa surface se couvre de rouille et celle-ci n'est plus du fer.

Du bois, des feuilles qui tombent et séjournent sur le sol humide, se consument lentement et disparaissent dans le cours des saisons.

Tous ces changements, tous ces phénomènes se passent journellement sous nos yeux et sont familiers à chacun de nous. En les comparant, on découvre entre eux des différences frappantes. En effet, parmi ces changements qu'éprouvent les corps qui nous entourent, les uns sont passagers et n'affectent point la nature même de ces corps. Ils sont le résultat de forces qui agissent à distance et qui, lorsqu'elles cessent d'agir, laissent le corps dans son état primitif. Le fer est attiré par l'aimant avant que le contact soit établi, et lorsqu'il est soumis à l'action magnétique il attire à son tour le fer doux : sous l'influence de l'aimant, le fer est devenu aimant lui-même ; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'on l'éloigne de l'aimant, et, de plus, ce changement momentané dans ses propriétés ne lui a fait subir aucune altération dans sa nature intime. Tel nous l'avons employé, tel nous le retrouvons après l'expérience.

De même le cristal de roche, lorsqu'il transmet un faisceau de

lumière, n'éprouve aucune modification dans sa substance même. Enlevez à la vapeur d'eau la chaleur que vous lui avez communiquée, vous retrouverez l'eau liquide avec toutes ses propriétés. Restituez à la glace la chaleur qu'elle a perdue en se formant, cette même eau sera régénérée. C'est là le propre des *actions physiques*. Elles font éprouver aux corps des modifications plus ou moins profondes, plus ou moins durables, mais qui n'affectent jamais leur nature intime.

Mais le fer qui se rouille éprouve dans ses qualités, dans sa substance, un changement complet et durable. La rouille n'est plus du fer. Vainement chercherait-on à en isoler ce métal par les moyens mécaniques, ou à le découvrir en armant l'œil des instruments les plus grossissants. Le métal a disparu comme tel : il a éprouvé une transformation complète ; il est devenu un autre corps. En effet, il a attiré un des éléments de l'air, l'oxygène; il a fixé, de plus, l'humidité atmosphérique. Ces derniers corps, qui diffèrent du fer par leur substance, se sont intimement unis à ce métal lui-même, et le résultat de cette union, de cette *combinaison*, comme on dit, est un nouveau corps, la rouille ou oxyde de fer hydraté. Ici l'altération est profonde, le changement est durable : la nature même du corps en est affectée. Voilà ce qui caractérise les *actions chimiques*.

De même, lorsque le charbon et le soufre brûlent dans l'air, ils en attirent l'oxygène et se combinent avec lui de manière à former deux nouveaux corps, qu'on nomme acide carbonique et acide sulfureux.

Précisons par des expériences ces phénomènes familiers à tout le monde.

Expérience. J'ai là un ballon (*fig.* 1) rempli de cet air particulier, qui est un des éléments de l'atmosphère et qui est éminemment propre à entretenir la combustion; j'y plonge un morceau de charbon allumé par un bout, et aussitôt vous voyez ce charbon resplendir d'une vive lumière. La combinaison est très-active, et le charbon se consume rapidement. Mais voici que la lumière pâlit, la combustion va cesser, le charbon s'éteint; c'est que l'oxygène est consommé ou à peu près, et le ballon est rempli maintenant d'une autre espèce d'air, qui n'est plus l'oxygène, bien qu'il renferme cet oxygène. Il renferme aussi la matière du charbon qui a disparu, et ces deux corps se sont intimement

unis, de manière à former un nouveau corps, qui est l'acide carbonique. Celui-ci n'est plus propre à entretenir la combustion; bien plus, il éteint les corps enflammés. C'est donc un corps doué de propriétés nouvelles; il s'est formé en vertu d'une action chimique.

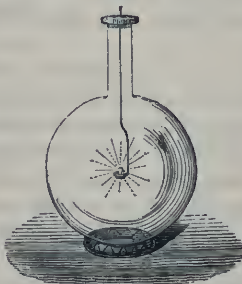


Fig. 1.

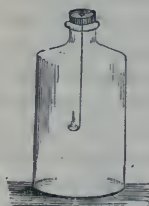


Fig. 2.

Expérience. Voici un autre flacon rempli d'oxygène (*fig* 2), nous y plongeons une coupelle remplie de soufre fondu et enflammé. Voyez cette belle flamme bleue. En brûlant dans l'oxygène avec une si grande énergie, le soufre s'unit intimement à ce gaz, et forme avec lui un nouveau corps qn'on nomme acide sulfureux anhydre. C'est un gaz suffocant qui éteint les corps en combustion. Il rougit et décolore ensuite cette liqueur bleue que je verse dans le flacon et qui est la teinture de tournesol. Ce sont là des propriétés spéciales et qui n'appartiennent point à l'oxygène primitivement contenu dans le flacon. Elles caractérisent le nouveau corps, résultat de la combinaison du soufre avec l'oxygène et formé en vertu d'une action chimique.

Le charbon, le soufre, l'oxygène sont des *corps simples* ou *éléments*. On les qualifie ainsi parce qu'on ne peut retirer de chacun d'eux qu'une seule espèce de matière. Mais lorsque le charbon, en brûlant, s'est uni à l'oxygène, l'acide carbonique qui résulte de cette union renferme deux espèces de matière, le charbon et l'oxygène ; et ces deux éléments y sont unis d'une manière tellement intime que le corps qui les renferme tous deux ne ressemble ni au charbon ni à l'oxygène : il est doué de propriétés nouvelles qui ne

rappellent en rien celles des éléments qui le constituent. C'est une nouvelle substance enfin, un *corps composé* formé par la combinaison de la matière du charbon avec la matière de l'oxygène. Voilà encore une action chimique.

Résumant ce qui précède, nous pourrons donner de la chimie la définition suivante : Cette science étudie les actions intimes que les corps exercent les uns sur les autres et qui, en modifiant leur nature, donnent lieu à un changement complet et durable de leurs propriétés.

On peut réduire le fer en limaille très-fine. Qu'on mêle cette limaille avec du soufre réduit lui-même en une poussière ténue, le mélange, s'il est suffisamment intime, n'offrira plus ni la couleur jaune citron du soufre, ni la couleur gris noir du fer très-divisé. Néanmoins on n'a pu réussir à former ainsi une substance homogène. En effet, qu'on l'examine à la loupe, on y reconnaitra les particules du fer disséminées, mais non confondues avec la poussière du soufre. A l'aide d'un aimant, on pourra les extraire. D'un autre côté, si l'on jette le tout dans l'eau, elles vont se précipiter au fond les premières, tandis que les particules plus légères du soufre demeurent en suspension. Ainsi, après avoir trituré le soufre et la limaille de fer, non-seulement on peut les reconnaître l'un et l'autre dans la masse, mais les séparer de nouveau par des moyens mécaniques. Ici il n'y a pas eu action chimique, il y a eu simple *mélange*. Mais qu'on chauffe ce mélange, on verra d'abord le soufre fondre, puis la masse noircir et entrer elle-même en fusion, si la température est suffisamment élevée. Après le refroidissement, elle est parfaitement homogène, et l'on ne peut y reconnaitre ni le fer ni le soufre. Tous deux ont disparu comme tels, et à leur place on trouve une substance douée de propriétés nouvelles, savoir : le sulfure de fer.

Ils ont disparu, mais leur substance ne s'est point perdue. En effet, on peut prouver par l'expérience que le poids du fer sulfuré qui s'est produit est exactement égal à la somme des poids du fer et du soufre. La matière pondérable du fer s'est donc ajoutée à la matière pondérable du soufre et a contracté avec elle une union tellement intime, qu'il en est résulté un nouveau corps dont les particules les plus petites sont parfaitement semblables à elles-mêmes et à la masse tout entière. Cet exemple et mille autres que nous pour-

rions citer sont de nature à prouver que lorsque deux corps se combinent, il n'y a ni perte ni création de matière. Le résultat de la combinaison, c'est-à-dire le corps composé, renferme toute la substance pondérable, et rien que la substance pondérable des corps composants. C'est là un caractère essentiel de la combinaison chimique.

On nomme *affinité* la force qui préside aux combinaisons chimiques. Il importe de la distinguer d'une autre force qui est souvent en conflit avec elle et qui est la *cohésion*.

Pour réduire en poudre une substance solide telle que la pyrite ou fer sulfuré, il est nécessaire de vaincre la résistance que les particules de la masse offrent à leur séparation. Cette résistance est due à une attraction spéciale qui sollicite et maintient en rapport les particules homogènes du fer sulfuré comme de tous les corps solides. C'est la cohésion. Les particules que cette force rive les unes aux autres ne sont point seulement ces parcelles ténues, mais encore visibles à l'œil nu ou à la loupe, dont se compose la poussière la plus fine d'un corps solide. Ces parcelles offrent encore une étendue que nous pouvons mesurer ; elles doivent être considérées comme de petites masses pour ainsi dire indivisibles par les moyens mécaniques dont nous disposons, mais formées en réalité par des particules plus petites. Ces dernières particules d'un corps solide qui sont agrégées par la cohésion se nomment *molécules*. Elles ne sont pas immédiatement en contact les unes avec les autres. Dans une masse parfaitement compacte et homogène, telle que la pyrite, les molécules ne se touchent pas. Elles laissent entre elles des intervalles considérables par rapport à l'étendue réelle de la molécule. Et ici nous faisons abstraction de la porosité, c'est-à-dire des lacunes accidentelles qui forment les pores visibles. Nous parlons des lacunes, des espaces qui séparent les molécules d'un corps solide, homogène et compacte. Les physiciens ont été conduits de plus à admettre que, même dans un corps solide, ces molécules ne sont pas parfaitement immobiles, mais qu'elles exécutent des mouvements vibratoires dans les espaces qui les séparent, tout en gardant leurs positions relatives.

Chauffons un corps solide : une partie de la chaleur sera employée à en élever la température, une autre partie servira à augmenter l'écartement qui existe entre les molécules : le corps va se dilater en s'échauffant. Mais les distances entre les molécules augmentant

par l'action de la chaleur et par l'effet de la dilatation, nécessairement les attractions moléculaires iront s'affaiblissant. La cohésion va diminuer. Et si nous continuons à chauffer, elle pourra diminuer au point que les molécules qu'elle maintenait jusqu'alors dans des positions déterminées, pourront glisser, rouler librement les unes autour des autres : le corps solide entrera en fusion ; il est devenu liquide. L'état liquide est produit par la diminution de la cohésion, et caractérisé par une plus grande mobilité des molécules.

Mais si nous continuons à chauffer le corps liquide, la chaleur ajoutée pourra produire à un moment donné, un écartement tel entre les molécules, qu'affranchies désormais de toute attraction mutuelle, elles deviendront complétement indépendantes les unes des autres. C'est ce qui caractérise l'état gazeux.

Nous dirons donc que la cohésion est considérable dans les corps solides, très-peu énergique dans les liquides, nulle dans les gaz, et nous venons de voir que la chaleur, en faisant éprouver à un corps donné des changements d'état, peut diminuer et même abolir cette force physique.

La force chimique ou l'affinité est à la fois plus intime et plus puissante. Elle modifie les molécules elles-mêmes. Elle met en rapport intime des substances hétérogènes, et de ce conflit elle fait sortir de nouvelles molécules. Précisons par les exemples déjà cités, le sens de cette proposition importante.

Nous avons mis en contact le soufre avec le fer, et de leur action réciproque, secondée par la chaleur, est sorti un nouveau corps, le sulfure de fer. Nous savons qu'une masse de soufre, si petite que nous puissions l'obtenir, est formée par un ensemble de molécules agrégées par la cohésion et parfaitement homogènes. Dans chacune d'elles nous ne trouvons qu'une seule espèce de matière. Il en est de même du fer : les molécules de ce métal sont parfaitement homogènes. Le soufre et le fer sont des corps simples.

Considérons maintenant le sulfure de fer qui résulte de leur combinaison. Ce corps est formé de même, dans ses moindres particules, par un ensemble de molécules agrégées par la cohésion, parfaitement semblables à elles-mêmes, mais non pas homogènes, car dans chacune d'elles nous distinguons deux espèces de matières : du soufre et du fer.

On n'admet pas que dans la molécule elle-même ces matières

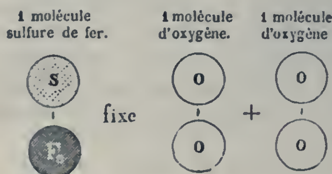
soient confondues, et que la combinaison du soufre avec le fer ait pour effet une pénétration tellement intime des deux corps qu'elle les fasse disparaître l'un et l'autre, pour ne laisser qu'un mélange homogène. On pense, au contraire, que la combinaison résulte de la juxtaposition de deux masses infiniment petites, mais possédant chacune une étendue réelle et un poids constant.

Ces petites masses que nulle force chimique ou physique ne saurait diviser davantage, constituent les *atomes*. Dans chaque molécule de sulfure de fer il existe deux de ces masses, l'une de soufre, l'autre de fer. Cet atome de soufre et cet atome de fer sont rivés l'un à l'autre, mais non confondus par la force chimique. Et lorsque le soufre se combine avec le fer, ce sont les atomes du premier corps qui se précipitent sur ceux du fer, et c'est l'affinité qui les met en mouvement les uns et les autres.

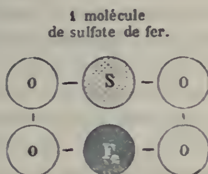
Lorsque ces atomes se séparent de nouveau, on dit que le sulfure de fer se *décompose*. Lorsqu'il attire les atomes d'un autre corps, on dit qu'il se combine avec ce corps.

Supposons que le sulfure de fer reste longtemps exposé à l'air humide. Sa surface finira par se couvrir d'efflorescences formées par une matière saline. Il attire, dans ce cas, un des éléments de l'air, l'oxygène, avec lequel il se combine pour former le vitriol vert ou sulfate de fer.

Les molécules d'oxygène, sur lesquelles la cohésion n'a aucune prise, le corps étant gazeux, sont formées chacune de deux atomes, mais ces atomes sont de même nature ; les molécules de sulfure de fer, au contraire, sont formées chacune de deux atomes hétérogènes, un de soufre et un de fer. Ces derniers attirent quatre atomes d'oxygène, qui constituent deux molécules de ce gaz. Et ces atomes d'oxygène se groupent autour de l'atome de soufre et de l'atome de fer, formant avec eux une seule et même molécule plus complexe que la molécule primitive de sulfure de fer, car elle renferme en plus quatre atomes d'oxygène.



Il en résulte :



On voit donc, par ce qui précède, que les mots molécule et atome sont loin d'être synonymes. Les molécules chimiques constituent un tout dont les atomes forment les parties, et ces atomes y sont unis par l'affinité. Dans les figures précédentes, cet échange d'affinités entre les atomes est indiqué par des traits d'union.

On a comparé avec raison ces molécules chimiques à des édifices : les atomes en constituent les matériaux, et l'on conçoit que de tels édifices moléculaires diffèrent entre eux d'après la nature, le nombre et l'arrangement des atomes, c'est-à-dire des matériaux qui les composent.

Un édifice peut être augmenté par l'addition de nouvelles parties : il peut être diminué ou détruit. De même une molécule chimique peut grandir par l'annexion de nouveaux atomes ou s'amoindrir par suite de la séparation de quelques-uns de ceux qu'elle renfermait. Dans le premier cas, il y a combinaison, dans le second décomposition.

Considérons de plus près ces phénomènes de combinaison et de décomposition.

La combinaison entre deux corps résultant de l'action réciproque de leurs atomes, et ayant pour effet un changement dans la nature même des molécules, il est évident qu'elle ne peut s'effectuer qu'à la condition que ces atomes, et par conséquent les molécules qui les renferment, soient mis en contact intime ou, en termes plus précis, que les molécules de l'un des corps entrent dans la sphère d'action des molécules de l'autre corps. Et cette sphère d'action est fort limitée, car l'affinité ou l'attraction élective entre les atomes ne s'exerce qu'à des distances infiniment petites.

Il en résulte que l'affinité est souvent gênée par la cohésion qui maintient en rapport les molécules d'un corps solide. Ces deux forces

sont quelquefois en lutte, et pour que la première l'emporte, il faut que l'autre cède. Pour réveiller ou pour stimuler l'affinité entre deux corps, il est donc nécessaire de diminuer leur cohésion. A cette condition, les molécules pourront entrer dans leurs sphères d'action réciproques et les atomes de l'un attirer ceux de l'autre.

On a vu, par une des expériences précédemment citées, que pour combiner le fer avec le soufre, il était nécessaire d'élever la température. Or la chaleur, en fondant le soufre, diminue sa cohésion, et, mobilisant ses molécules, les met en contact plus intime avec celles du fer. Aussitôt l'action chimique commence.

Au lieu de chauffer le soufre et le fer pour déterminer l'action chimique, je puis me contenter d'humecter le mélange avec de l'eau. Par l'intermédiaire de ce liquide, les particules du soufre et du fer se soudent les unes aux autres et se mettent en rapport plus intime. A plus forte raison peut-on favoriser l'action chimique entre deux corps solides en dissolvant ces derniers dans l'eau et en mêlant ensuite les solutions. Dissous, ils ont pris eux-mêmes la forme liquide et ont perdu leur cohésion en grande partie. Les anciens avaient compris l'influence de l'état liquide sur les réactions, et disaient, en l'exagérant : *Corpora non agunt nisi soluta.*

Si l'état liquide favorise les réactions, il s'en faut cependant qu'il les détermine toujours. Des liquides ou même des gaz, après avoir été mélangés, ont souvent besoin du secours de la chaleur pour réagir les uns sur les autres.

Expérience. Voici dans cette éprouvette (*fig.* 3) deux gaz, l'oxygène et l'hydrogène, mélangés l'un à l'autre dans les proportions d'un volume du premier pour deux volumes du second. Bien que le mélange soit parfaitement homogène et très-intime, et que la cohésion entre les molécules gazeuses soit nulle, on n'observe entre elles aucune action. Mais sitôt que je chauffe le mélange en approchant de l'orifice de l'éprouvette une bougie allumée, la combinaison s'effectue avec énergie. Une explosion se fait entendre : les deux gaz se sont unis pour former de l'eau. Dans cette circonstance la chaleur a déterminé la combinaison, en augmentant l'intensité des mouvements qui animent les molécules de chaque gaz et en amenant les unes dans les sphères d'action des autres.

L'étincelle électrique produit le même effet, et elle agit probablement par la chaleur qu'elle communique au mélange. En faisant passer une étincelle à travers un mélange de deux volumes d'hydrogène

et d'un volume d'oxygène, on détermine de même la combinaison des deux gaz.

Plus rarement les combinaisons sont produites par l'action de la lumière.

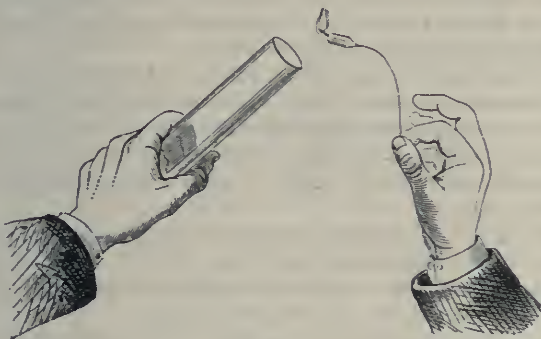


Fig. 3.

Qu'on remplisse un petit flacon d'un mélange de volumes égaux de gaz chlore et de gaz hydrogène, et qu'on lance ce flacon dans l'air de manière qu'il soit frappé par les rayons directs du soleil, la combinaison des deux gaz aura lieu instantanément et avec explosion.

Telles sont quelques-unes des conditions qui déterminent ou favorisent les combinaisons chimiques. Étudions maintenant les circonstances qui accompagnent ces phénomènes.

Expérience. Du soufre est fortement chauffé dans un petit ballon de telle sorte qu'il entre en ébullition. On y jette du cuivre en tournure, et l'on observe aussitôt une vive incandescence. Elle est produite par la combinaison des deux corps.

En se consumant dans l'oxygène, le charbon, le soufre, le phosphore répandent une vive clarté. Leur combinaison avec ce gaz donne lieu à un dégagement de chaleur lumineuse.

Lorsqu'un corps combustible quelconque brûle à l'air, la chaleur et la lumière éclatent par le fait de la combinaison de ce corps avec l'oxygène, un des éléments de l'air. En général, toutes les combinaisons chimiques donnent lieu à une production de chaleur, et cette chaleur est plus ou moins intense ; dans quelques cas elle est lu-

mineuse, le plus souvent elle est obscure, quelquefois elle est à peine sensible.

Si la chaleur intervient comme cause déterminante d'une foule de combinaisons, si elle éclate ensuite par l'effet de la combinaison même, elle peut encore jouer un autre rôle dans les réactions chimiques. Au lieu de favoriser les combinaisons, elle peut les défaire en séparant des atomes qui s'étaient unis.

Exposé à l'air, à la température ordinaire, le mercure conserve indéfiniment sa surface brillante. Mais lorsqu'on le porte à une température voisine de son point d'ébullition, il attire lentement l'oxygène de l'air et se couvre d'une poussière rouge orangé, qui est de l'oxyde de mercure. Ici la chaleur a aidé à la formation d'une combinaison.

Que l'on chauffe maintenant cette poussière dans une petite cornue, à une température voisine du rouge, elle va se résoudre de nouveau en mercure qui apparaîtra en gouttelettes sur la voûte de la cornue et en oxygène qu'on pourra recueillir.

Une chaleur plus intense a donc défait la combinaison qui s'était formée à une température moins élevée : elle a provoqué une *décomposition*.

Elle agit ainsi dans un grand nombre de cas. On dit qu'une combinaison se décompose lorsque les éléments qu'elle renferme se séparent les uns des autres.

L'étincelle électrique peut opérer de telles séparations lorsqu'elle éclate dans les gaz composés. Qu'on fasse passer une série d'étincelles électriques à travers le gaz ammoniac, celui-ci va se *décomposer*, c'est-à-dire se résoudre en ses deux éléments : azote et hydrogène.

De même le courant de la pile décompose un très-grand nombre de combinaisons chimiques dont les éléments se séparent pour se rendre, chacun de son côté, aux deux pôles de la pile. L'action décomposante que la pile exerce sur les combinaisons chimiques a été découverte au commencement de ce siècle par Nicholson et Carlisle. Les premiers, ces physiciens ont décomposé l'eau par le courant voltaïque.

Enfin la lumière elle-même peut décomposer certains corps. Parmi ces derniers, il faut noter un grand nombre de composés d'argent. On sait que l'art du photographe est fondé sur l'action décomposante que la lumière exerce sur quelques-unes de ces combinaisons.

Il est un genre de décompositions qu'il nous importe de considérer avec attention. Ce sont les décompositions provoquées par l'intervention d'affinités plus puissantes que celles qui maintiennent réunis les éléments d'un corps composé.

Nous chauffons du cuivre à l'air; il attire l'oxygène et se convertit en une poudre noire, combinaison de cuivre et d'oxygène qu'on nomme oxyde de cuivre. L'affinité des deux corps est considérable et réciproque; nous ne pouvons la vaincre par l'action de la chaleur seule, si élevée que soit la température à laquelle nous exposions l'oxyde formé. Les atomes de cuivre demeurent intimement unis aux atomes d'oxygène. Mais chauffons maintenant cet oxyde de cuivre, après l'avoir mêlé avec du charbon en poudre. Il arrivera un moment où l'affinité du charbon pour l'oxygène va l'emporter sur l'affinité du cuivre pour l'oxygène. Les atomes de ce dernier corps, abandonnant ceux du cuivre, vont se porter sur les atomes de charbon, formant ainsi une nouvelle combinaison, l'acide carbonique, qui se dégage à l'état de gaz. Ici il y a à la fois décomposition et combinaison. Les molécules d'oxyde de cuivre se décomposent; les molécules d'acide carbonique se forment.

Rien ne se crée dans les combinaisons, rien ne se perd dans les décompositions. Dans l'expérience précédente, il n'est resté que du cuivre; le charbon et l'oxygène ont disparu, mais leur substance ne s'est point perdue. Toute la matière pondérable du charbon se trouve combinée à toute la matière pondérable de l'oxygène dans le produit de leur combinaison, l'acide carbonique, de telle sorte que le poids de celui-ci, ajouté au poids du cuivre, représente exactement le poids de l'oxyde de cuivre et celui du charbon.

Expérience. Mais reprenons l'oxyde mercurique dont nous avons montré la décomposition par la chaleur, plaçons-le dans un tube et dirigeons dans ce tube un courant de gaz chlorhydrique, qui est un composé de chlore et d'hydrogène (*fig.* 4). Une réaction énergique s'accomplit aussitôt. La poudre rouge orangé se convertit en une poudre blanche cristalline, et le tout s'échauffe fortement. En même temps une petite quantité de liquide se condense dans la boule. C'est de l'eau, et la poudre blanche formée est du chlorure mercurique, combinaison de mercure avec le chlore. L'acide chlorhydrique a donc converti l'oxyde mercurique en chlorure mercurique. Le mercure, d'abord uni à l'oxygène, s'est combiné avec le chlore. Mais qu'est devenu l'oxygène? Il s'est porté sur l'hydrogène de l'acide

chlorhydrique, pour former de l'eau. Remarquez que nous avons mis en présence deux corps composés, savoir :

L'oxyde mercurique,
L'acide chlorhydrique,

et que de leur réaction réciproque sont sortis deux nouveaux composés, savoir :

Le chlorure mercurique,
L'eau ou oxyde d'hydrogène.

Cette réaction a donc donné lieu à un échange d'éléments. Le mercure de l'oxyde mercurique s'est porté sur le chlore de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène, qui a abandonné le mercure, s'est uni à l'hydrogène qui a abandonné le chlore. La réaction a été aussi facile

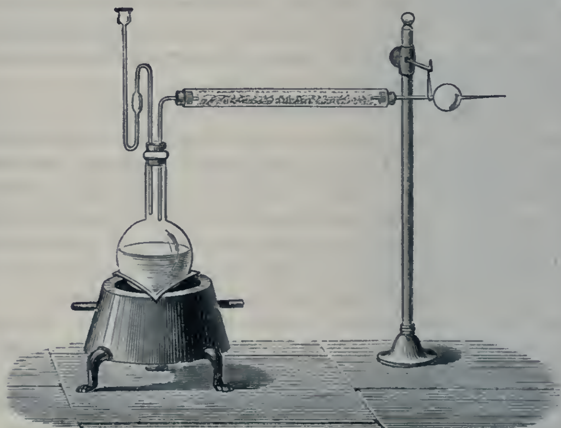


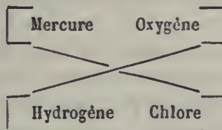
Fig. 4.

qu'énergique, grâce à l'intervention de deux affinités. En effet, l'affinité du chlore pour le mercure a été secondée par celle de l'hydrogène pour l'oxygène. Deux molécules se sont décomposées, deux nouvelles molécules se sont constituées en vertu d'un échange d'atomes qu'on peut représenter de la manière suivante :

AVANT LA RÉACTION.

Mercure + Oxygène = Oxyde mercurique.
Hydrogène + Chlore = Acide chlorhydrique.

PENDANT LA RÉACTION.



APRÈS LA RÉACTION.

Mercure + Chlore = Chlorure mercurique.
Hydrogène + Oxygène = Eau.

De telles réactions, caractérisées par un échange d'atomes, se nomment *doubles décompositions*. Ce sont de beaucoup les plus fréquentes en chimie.

Les exemples que nous avons cités dans les pages précédentes et que nous avons appuyés sur des expériences faciles à saisir et à répéter, suffisent pour donner une idée des phénomènes chimiques. Nous avons vu comment, au contact de deux corps hétérogènes, cette attraction élective qu'on nomme affinité et qui met en mouvement les dernières particules des corps, est en jeu pour produire soit des combinaisons, soit des décompositions; nous avons vu comment elle modifie les molécules chimiques, soit par l'intervention d'autres molécules, soit sous l'empire des forces physiques, telles que la chaleur ou l'électricité. L'étude de tous ces phénomènes constitue la chimie, la science des changements moléculaires : science admirable dans son objet et dans son étendue, puisqu'elle pénètre la nature même des corps qui nous entourent; science féconde par ses applications, puisqu'elle nous apprend à connaître et à dominer les forces puissantes qui sont à l'œuvre dans l'intimité de la matière.

Si nous nous bornons à tirer des faits acquis les conséquences les plus prochaines et les plus sûres, nous devons admettre la diversité de la matière. Il existe, en effet, un certain nombre de corps, lesquels, soumis aux épreuves variées qui résultent de l'application des forces physiques et chimiques, ne fournissent jamais qu'une seule et même substance, sans qu'il soit possible d'en tirer

autre chose que cette substance. Nous admettons, jusqu'à preuve du contraire, que ces corps ne renferment qu'une seule espèce de matière, et nous les nommons *corps simples* (p. 4). Les forces chimiques résident, nous l'avons dit, dans les dernières particules, dans les atomes de ces corps. En s'unissant entre eux, les corps simples forment les corps composés, et nous avons admis que leur combinaison résulte de la juxtaposition de leurs atomes qui s'attirent. L'idée des atomes constitue une hypothèse, mais cette hypothèse repose sur des faits nombreux et importants qu'elle relie entre eux de la manière la plus naturelle. Elle est plus qu'une hypothèse; elle est une théorie. Tous les chimistes l'ont adoptée, car elle a rendu à la science d'immenses services. Nous allons exposer les faits qui lui servent de base.

PROPORTIONS DÉFINIES, ÉQUIVALENTS.

Les rapports pondéraux suivant lesquels les corps s'unissent sont invariables pour chaque combinaison. — Ce sont les équivalents. — Expériences propres à préciser cette notion.

Expérience. Dans ce verre à pied (*fig.* 5) se trouve un liquide que tout le monde connaît aujourd'hui sous le nom d'acide sulfurique. Bien qu'il soit notablement étendu d'eau, c'est-à-dire mêlé à une grande quantité de ce liquide, il manifeste encore sa présence par des propriétés énergiques. Il est doué d'une saveur forte, corrosive, qu'on qualifie d'acide. Si l'on y verse quelques gouttes de cette liqueur bleue qui est la teinture de tournesol, la couleur de celle-ci passera instantanément au rouge vif.



Fig. 5

Voici dans un autre verre une solution de cette substance caustique qui constitue la pierre à cautère. On la nomme potasse ou hydrate de potassium Elle possède une saveur forte, lixivielle,

alcaline, facile à distinguer de la saveur acide. La couleur du tournesol bleu n'en est pas altérée; mais quand j'y verse quelques gouttes de teinture de tournesol préalablement rougie par un acide, la couleur bleue reparaît immédiatement. Cette substance caustique est douée de propriétés différentes de celles des acides et qu'on qualifie de basiques ou d'alcalines. La potasse est un alcali ou une base puissante.

Je verse maintenant goutte à goutte la liqueur alcaline, qui est colorée en bleu, dans la liqueur acide qui est rouge, et j'agite avec une baguette de verre. Il arrivera un moment où la couleur rouge de la liqueur acide virera au bleu. Je m'arrête à ce moment précis, et j'ai maintenant une liqueur qui n'exerce plus aucune action sur le tournesol; elle ne rougit pas la teinture bleue, elle ne ramène pas au bleu la teinture rougie. Je puis m'en convaincre en y plongeant un papier coloré par du tournesol bleu, et un autre coloré par du tournesol rougi. Je remarque, en outre, que cette liqueur ne possède plus ni la saveur acide corrosive de l'huile de vitriol, ni la saveur lixivielle caustique de la potasse, mais qu'elle est douée d'une saveur salée.

Par leur mélange et leur réaction réciproque, l'acide sulfurique et la potasse ont donc perdu ces propriétés énergiques qu'ils manifestaient à l'état libre. Ils se sont exactement saturés; ils se sont *neutralisés*. En effet, la liqueur qui les renferme maintenant l'un et l'autre, ou plutôt qui renferme les produits de leur réaction, n'est ni acide ni alcaline; elle est neutre, et sa neutralité se manifeste et par son indifférence vis-à-vis des couleurs végétales et par ses propriétés organoleptiques. On n'y retrouve plus ni excès d'acide sulfurique ni excès de potasse, mais ces deux corps ont réagi exactement l'un sur l'autre et ont disparu tous deux, et de leur action mutuelle sont sortis deux nouveaux corps : un sel, le sulfate de potassium, et de l'eau.

Toutes les fois qu'on sature ainsi de l'acide sulfurique par de la potasse, il arrive un moment où toute la quantité de l'acide est exactement neutralisée par l'alcali, et où les deux corps sont convertis, sans résidu de l'un ou de l'autre, en sulfate de potassium et en eau; et il est toujours facile de reconnaître que cet effet est produit par l'action que la liqueur exerce sur les couleurs végétales, telles que la teinture de tournesol ou le sirop de violettes. Ce dernier, rougi par l'acide, verdi par l'alcali, n'éprouve aucun

changement de teinte lorsqu'on est arrivé au point de neutralité. Or on a reconnu que ce dernier effet ne se produit que lorsque l'acide et l'alcali ont été mélangés dans de certaines proportions, qui demeurent invariables, quelles que soient les quantités qui aient été mélangées. En d'autres termes, on a remarqué que les quantités d'acide sulfurique et de potasse qui se neutralisent réciproquement, en formant du sulfate de potassium, demeurent dans un rapport constant. On peut s'assurer que l'état de neutralité, une fois atteint, est immédiatement dépassé et troublé par le moindre excès d'acide ou de base qu'on ajouterait à la liqueur. Cet excès se manifesterait immédiatement par le changement de couleur de la liqueur, qui devient rouge ou verte.

Ainsi, pour qu'il se forme du sulfate de potassium avec une quantité donnée d'acide sulfurique, il faut que nous ajoutions à celui-ci une quantité invariable de potasse, et, si nous augmentions d'un tiers, du double, ou dans une proportion quelconque la quantité d'acide sulfurique, il faudra aussi augmenter d'un tiers, du double ou dans la même proportion, la quantité de potasse.

Des expériences de ce genre ont été faites avec d'autres acides et d'autres bases, et ont introduit dans la science cette notion fondamentale que ces corps réagissent les uns sur les autres en proportions définies pour former des sels, et que, par conséquent, la composition de ces derniers est parfaitement fixe. Une quantité donnée d'un acide quelconque sature invariablement une quantité fixe d'une même base. Voilà un premier point.

Ajoutons que des recherches, poursuivies dans cette direction dès la fin du siècle dernier, ont conduit à un autre résultat non moins important, savoir : que les quantités respectives de plusieurs acides qui saturent un poids donné d'une base sont exactement proportionnelles aux quantités des mêmes acides qui saturent un poids donné d'une autre base. Un chimiste allemand, Richter, a découvert, à la fin du dernier siècle, la loi qui régit la composition des sels. Ce n'est point ici le lieu de l'exposer en détail; ces développements seront mieux placés et mieux compris dans la partie de cet ouvrage où nous traiterons des sels. Pour le moment, nous nous bornerons à ajouter que la loi dont il s'agit est une conséquence de la loi des proportions définies, et que cette dernière loi offre une grande généralité. Elle s'applique non-seulement à la réaction des

acides sur les bases, elle est vraie pour toutes les combinaisons chimiques. On peut l'exprimer ainsi :

Les rapports en poids suivant lesquels les corps s'unissent sont invariables pour chaque combinaison.

Mais il y a dans les lois qui régissent la composition en poids des corps un trait de plus qu'il importe de bien saisir.

Interrogeons l'expérience.

Je prends 100 gr. de mercure et je les mets en présence de ce gaz jaune qu'on nomme chlore, corps très-puissant dans ses affinités. Je forme ainsi du chlorure mercurique ou sublimé corrosif, et je trouve qu'il faut 35gr,5 de chlore pour convertir les 100 gr. de mercure en ce composé. Ces chiffres 100 et 35,5 expriment le rapport invariable suivant lequel ces corps simples y sont combinés. Voilà le fait des proportions définies.

Prenons maintenant les 135gr,5 de sublimé corrosif, dissolvons-les dans l'eau et plongeons dans la solution une lame de cuivre ; ce métal déplacera le mercure, et, s'emparant des 35gr,5 de chlore, formera du chlorure cuivrique, qui restera en solution, et colorera la liqueur en vert. Les 100 gr. de mercure se sont donc précipités, et l'on pourra reconnaître que 31gr,75 de cuivre sont entrés en solution et actuellement combinés avec 35gr,5 de chlore.

Mais, dans cette solution de chlorure cuivrique, plongeons maintenant une lame de zinc ; à son tour, tout le cuivre va être précipité et 33 gr. de zinc entreront en combinaison avec les 35gr,5 de chlore pour former du chlorure de zinc.

Remarquons que les 35gr,5 de chlore ont été combinés successivement avec

100 gr. de mercure
31,75 gr. de cuivre
33 gr, de zinc.

Ces nombres, qui expriment les quantités respectives de mercure, de cuivre, de zinc, qui se combinent avec une même quantité de chlore, se nomment *les équivalents* de ces métaux. En effet, ces quantités-là s'équivalent par rapport à la même quantité de chlore, l'expérience nous ayant appris que, pour déplacer 100 gr. de mercure combinés avec 35gr,5 de chlore, il ne faut que 31gr,75 de cuivre, que 33 gr. de zinc.

Mais poursuivons.

Je combine 100 gr. de mercure avec l'oxygène, et je trouve que le métal en prend 8 gr. pour former cette poudre rouge, qui est l'oxyde mercurique.

Mais combien faudra-t-il d'oxygène pour former de l'oxyde cuivrique avec 31gr,75 de cuivre? Chose remarquable, il faut 8 gr. d'oxygène, et il en faut 8 gr. aussi pour former de l'oxyde de zinc avec 33 gr. de zinc.

100 gr. de mercure
31,75 gr. de cuivre
33 gr. de zinc

qui s'équivalent par rapport à 35gr,5 de chlore sont donc équivalents aussi par rapport à 8 gr. d'oxygène.

On peut oxyder le chlore lui-même, et il existe un composé gazeux de chlore et d'oxygène qui renferme pour 35gr,5 de chlore précisément 8 gr. d'oxygène.

Ainsi, s'il faut

35,5 gr. de chlore pour chlorurer. . . . 8 gr. d'oxygène pour oxyder..	100 gr. de mercure 31,75 gr. de cuivre 33 gr. de zinc

il faut aussi

8 gr. d'oxygène pour oxyder 35,5 gr. de chlore.

En général, si

A, B, C	se combinent avec	D
A, B, C	se combinent aussi avec	E
et de plus D	se combine avec	E

les lettres A, B, C, D, E, représentant les quantités pondérables de différents corps simples qui entrent en combinaison, ou, si l'on veut, les proportions suivant lesquelles ces corps se combinent entre eux. On les exprime par des nombres qu'on nomme *nombres proportionnels* ou *équivalents;* ceux-ci représentent des rapports en poids ou, si l'on veut, des poids relatifs. Ils sont rapportés, en effet, à une unité qui sert de terme de comparaison et qui est l'équivalent de l'hydrogène. Cela veut dire que, la quantité d'hydrogène qui entre en combinaison avec 35,5 de chlore étant 1, les quantités équivalentes d'oxygène, de zinc, de cuivre, de mercure, seront représentées par les nombres 8 — 33 - 31,75 — 100.

Ce sont là des faits d'expérience. En effet, que l'on prenne 33 gr. de zinc et qu'on les traite par l'acide chlorhydrique, celui-ci sera immédiatement décomposé ; son chlore se portera sur le zinc pour former du chlorure de zinc, et son hydrogène se dégagera. Dans cette expérience, l'hydrogène de l'acide chlorhydrique est donc simplement déplacé par le zinc. Or 33 gr. de ce métal déplaceront précisément 1 gr. d'hydrogène.

On voit donc que les nombres que nous avons cités n'expriment point des quantités absolues, mais bien les poids relatifs suivant lesquels les corps se combinent ou se remplacent dans les combinaisons, ces poids relatifs étant rapportés à celui de l'hydrogène que l'on prend pour unité.

Telle est la signification des nombres.

100	31,75	33	35,5	8	1	qui représentent les équivalents
du mercure,	du cuivre,	du zinc,	du chlore,	de l'oxygène,	de l'hydrogène.	

Cela étant admis, pour déterminer l'équivalent d'un corps simple quelconque, il suffit de rechercher la quantité de ce corps qui se combine soit avec 1 d'hydrogène, soit avec une quantité de tout autre corps équivalant à 1 d'hydrogène, par exemple 8 d'oxygène.

Des considérations précédemment exposées, la notion des équivalents se dégage clairement : elle apparaît comme une conséquence de la loi des proportions définies ; elle résume certains faits relatifs aux lois de composition des corps, mais il s'en faut qu'elle représente ces lois dans toute leur généralité. Les développements suivants y ajouteront des traits importants.

PROPORTIONS MULTIPLES.

Deux corps peuvent se combiner en plusieurs proportions. Ainsi, le charbon forme avec l'oxygène deux composés, tous deux gazeux. Le moins riche en oxygène est l'oxyde de carbone, le plus riche l'acide carbonique. Dalton reconnut le premier que pour la même quantité de charbon, l'acide carbonique renferme exactement deux fois plus d'oxygène que l'oxyde de carbone. Il fit des observations analogues concernant la composition de deux combinaisons de charbon et d'hydrogène, l'hydrogène protocarboné ou gaz des

marais, l'hydrogène bicarboné ou gaz oléfiant. De ces observations il déduisit la loi des proportions multiples, qu'on peut exprimer ainsi : Lorsque deux corps, simples ou composés, s'unissent en plusieurs proportions de manière à former plusieurs combinaisons, le poids de l'un d'eux étant considéré comme constant, les poids de l'autre varient suivant des rapports très-simples.

Ainsi, pour reprendre un des exemples cités plus haut, le carbone s'unit à l'oxygène en deux proportions :

L'oxyde de carbone renferme, sur 12 parties de charbon, 16 parties d'oxygène.

L'acide carbonique renferme, sur 12 parties de charbon, 32 parties d'oxygène. Les nombres 16 et 32 sont dans le rapport de 1 : 2.

L'azote forme avec l'oxygène cinq combinaisons ; si l'on en prend des quantités telles que toutes renferment le même poids d'azote, les poids de l'oxygène sont entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

En effet,

Le protoxyde d'azote renferme sur	14 p. d'azote	8 p. d'oxygène.
Le bioxyde d'azote.	14 p. d'azote	16 p. d'oxygène.
L'acide azoteux anhydre.	14 p. d'azote	24 p. d'oxygène.
Le peroxyde d'azote..	14 p. d'azote	32 p. d'oxygène.
L'acide azotique anhydre.	14 p. d'azote	40 p. d'oxygène.

On voit que les nombres, 8, 16, 24, 32, 40 sont *multiples* du premier par les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

On connait cinq composés de manganèse et d'oxygène et l'on constate des rapports de même nature entre les quantités d'oxygène contenues dans ces composés.

Le 1er renferme	55 p. de manganèse et	16 p. d'oxygène.
Le 2e.	55	24 p. d'oxygène.
Le 3e.	55	32 p. d'oxygène.
Le 4e.	55	48 p. d'oxygène.
Le 5e.	55	56 p. d'oxygène.

Les nombres 16, 24, 32, 48, 56 sont entre eux dans les rapports simples de 1 : 1,5 : 2 : 3,5.

Telle est la loi des proportions multiples découverte par Dalton.

HYPOTHÈSE DES ATOMES

Elle donne une explication satisfaisante des faits relatifs aux proportions définies et aux proportions multiples.

Esprit élevé, Dalton ne s'arrêta pas aux faits, mais chercha à en rendre compte par une conception théorique. Reprenant l'idée de Leucippe et le mot d'Épicure, il supposa que la matière pondérable était formée de particules indivisibles qu'il nomma *atomes*. A cette notion ancienne et vague il donna un sens précis, en admettant, d'une part, que les atomes de chaque espèce de matière, de chaque corps simple, possèdent un poids invariable, et, de l'autre, que la combinaison entre diverses espèces de matière résulte de la juxtaposition de leurs atomes. Telle est l'hypothèse atomistique que nous avons indiquée, en substance, en traitant des phénomènes chimiques à un point de vue général (p. 8). Elle a permis de donner une interprétation aussi simple que rationnelle des lois de composition des corps, et elle a établi entre ces lois un lien théorique solide.

En effet, si la combinaison entre les corps résulte de la juxtaposition de leurs atomes, ceux-ci étant considérés comme indivisibles et comme possédant un poids invariable pour chaque espèce de matière, il est clair que les combinaisons ne peuvent s'effectuer qu'en proportions définies, car ces proportions définies représentent les rapports invariables entre les poids des atomes qui se juxtaposent. Si, d'un autre côté, un corps peut se combiner avec un autre en plusieurs proportions, de telles combinaisons ne peuvent s'effectuer que par la juxtaposition de 1, de 2, de 3, de 4, etc., atomes de l'un des corps à un ou plusieurs atomes de l'autre. Il en résulte évidemment que, le poids de ce dernier corps étant constant, les poids de l'autre, dans les diverses combinaisons, doivent être multiples l'un de l'autre.

Une hypothèse qui donne une explication si précise et si simple des faits relatifs aux proportions définies et aux proportions multiples est, à coup sûr, digne d'attention. Elle acquiert une portée plus grande encore et s'élève au rang d'une théorie lorsqu'à ces faits elle parvient à en rattacher d'autres, complètement différents des premiers, mais non moins importants.

LOIS DE GAY-LUSSAC. THÉORIE ATOMIQUE.

Les gaz se combinent suivant des rapports volumétriques simples. — Relation qui existe entre les densités des gaz et leurs poids atomiques et molécu-laires. — Volumes égaux des gaz ou des vapeurs renferment le même nombre de molécules. — Les poids relatifs des molécules sont donnés par les doubles densités rapportées à l'hydrogène.

Parmi ces nouveaux faits il convient de signaler d'abord ceux qui ont été découverts par Gay-Lussac, de 1805 à 1808. Ils sont relatifs aux volumes des gaz qui se combinent.

Expérience. Nous avons introduit dans ce tube (*fig.* 6), renversé sur la cuve à mercure, 10 centim. cubes d'hydrogène et 5 centim. cubes d'oxygène. Le mélange gazeux occupe la partie supérieure du tube, qui est un *eudiomètre*. Son extrémité supérieure livre passage à une petite tige de fer, arrondie en boule à chacun de ses bouts, et dont la partie moyenne est mastiquée hermétiquement dans l'épaisseur du verre. Une autre tige de fer traverse horizontalement la paroi du tube, à une petite distance de l'extrémité supérieure, de telle sorte que le bout intérieur de cette seconde tige vienne se placer en face, à une petite distance du bout inférieur de la tige supérieure et verticale. Une petite chaînette de fer s'attache au bout extérieur de la tige horizontale et vient plonger dans le mercure de la cuve. Les choses étant ainsi disposées, je ferme l'extrémité inférieure de l'eudiomètre à l'aide d'une vis en fer, puis j'approche du bouton supérieur le plateau chargé d'un électrophore ou le bouton

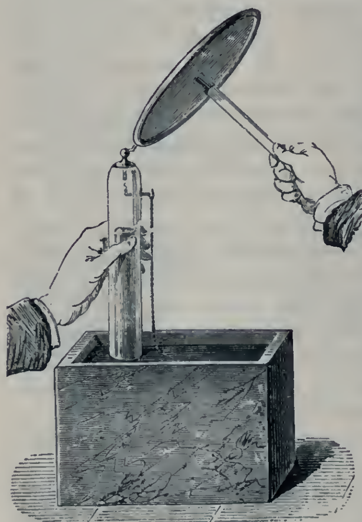


Fig. 6.

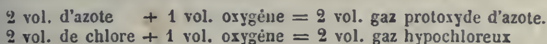
'une bouteille de Leyde. A l'instant une étincelle éclate dans 'eudiomètre, entre les bouts intérieurs des deux tiges de fer, et 'on voit une vive lueur traverser tout l'espace occupé par le mé-ange. La combinaison des deux gaz s'est effectuée avec produc-ion de chaleur lumineuse. De l'eau s'est formée et s'est con-ensée en gouttelettes qu'il est impossible d'apercevoir. Si nous uvrons l'eudiomètre, en enlevant la vis qui le ferme sous le nercure, nous verrons le métal se précipiter jusqu'au sommet t remplir tout l'espace primitivement occupé par l'hydrogène et ar l'oxygène. Ceux-ci se sont donc combinés exactement dans le apport de 10 volumes du premier à 5 volumes du second, ou plus implement de 2 volumes à 1 volume.

Si maintenant nous entourions le tube eudiométrique d'un man-hon de verre et que nous remplissions celui-ci d'huile chauffée à 20°, la chaleur communiquée à l'eudiomètre suffirait pour réduire n vapeur l'eau condensée sous forme liquide, et nous pourrions onstater, toutes corrections faites, que la vapeur occupe exacte-nent un volume égal à 10 centimètres cubes, c'est-à-dire un vo-ume égal à celui de l'hydrogène employé.

Des faits ainsi établis nous tirons cette conséquence que 2 vol. l'hydrogène se combinent exactement avec 1 vol. d'oxygène, en ormant 2 vol. de vapeur d'eau.

Ainsi on constate un rapport simple, non-seulement entre les olumes des gaz hydrogène et oxygène qui se combinent, mais de lus entre le volume de la vapeur d'eau formée et la somme des olumes des gaz composants. 3 volumes de ces derniers se réduisent xactement à 2 par l'effet de la combinaison.

Des faits analogues ont été découverts pour d'autres gaz, comme e prouvent les exemples suivants :



2 vol. d'azote + 1 vol. oxygène = 2 vol. gaz protoxyde d'azote.
2 vol. de chlore + 1 vol. oxygène = 2 vol. gaz hypochloreux

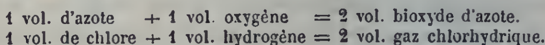
Dans d'autres cas, la combinaison de deux gaz détermine une contraction plus forte et le volume initial est réduit de moitié. Ainsi



1 vol. d'azote + 3 vol. hydrogène = 2 vol. gaz ammoniac.

Enfin, lorsque deux gaz s'unissent à volumes égaux, leur combi-naison s'effectue en général sans contraction ; en d'autres termes,

le volume du gaz qui résulte de la combinaison est égal à l somme des volumes des gaz composants. Ainsi :



1 vol. d'azote + 1 vol. oxygène = 2 vol. bioxyde d'azote.
1 vol. de chlore + 1 vol. hydrogène = 2 vol. gaz chlorhydrique.

De l'ensemble de ces faits on peut donc tirer ces conclusion générales :

1. Qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz qu se combinent ;

2. Qu'il existe un rapport simple entre la somme des volume des gaz composants et le volume du gaz qui résulte de la combinaison.

Ces lois ont été signalées par Gay-Lussac, qui y a attaché so nom. Leur portée est immense; elles ont ajouté un développemen important à la théorie atomique. Le voici :

Si les proportions définies, *en poids*, suivant lesquelles les corp se combinent, représentent, d'après Dalton, les *poids* relatifs d leurs atomes, il est naturel de penser que les proportions définie et simples *en volumes*, suivant lesquelles les gaz se combinen d'après Gay-Lussac, représentent les *volumes* qu'occupent les atomes Sous le même volume les gaz renfermeraient donc le même nombr d'atomes. Ampère l'a fait remarquer, s'appuyant sur cette considé ration importante que les gaz se dilatent ou se compriment à pe de chose près de la même manière lorsqu'on les soumet aux même variations de température et de pression. Dans de certaines limites cette proposition est encore vraie aujourd'hui ; elle s'applique, e effet, à un grand nombre de gaz simples. Mais si les volumes égau de ces gaz (mesurés, bien entendu, dans des conditions identiques d température et de pression) renferment le même nombre d'atomes il est clair que les poids de ces volumes égaux doivent représenter les poids des atomes. En d'autres termes, les poids atomique des gaz simples dont il s'agit doivent être proportionnels aux densités.

Les densités des gaz et des vapeurs représentent les poids d ces gaz ou de ces vapeurs, comparés à celui d'un égal volume d'air Pour les déterminer, on pèse un certain volume d'un gaz donn et on divise ce poids par celui d'un égal volume d'air pris dans le mêmes conditions de température et de pression. L'air est don l'unité à laquelle on rapporte généralement les densités des corp

gazeux. Rapportons ces densités à celle de l'hydrogène (*), que nous prendrons pour unité, et nous trouverons que, dans ce cas, les mêmes nombres expriment, à peu de chose près, les densités et les poids atomiques, l'unité à laquelle on rapporte les densités, c'est-à-dire l'hydrogène, étant la même que l'unité à laquelle on rapporte les poids atomiques. Les chiffres inscrits au tableau suivant démontrent qu'il en est ainsi.

NOMS DES CORPS SIMPLES.	DENSITÉS DES GAZ OU DES VAPEURS RAPPORTÉES A L'AIR.	DENSITÉS RAPPORTÉES A L'HYDROGÈNE.	POIDS ATOMIQUES.
Hydrogène.	0,0693	1	1
Oxygène.	1,1056	15,9	16
Azote.	0,9714	14,0	14
Soufre (densité prise à 1000°). . . .	2,22	32,0	32
Chlore.	2,44	35,2	35,5
Brome.	5,393	77,8	80
Iode.	8,716	125,8	127

On voit par ce tableau que si l'on rapporte la densité des gaz à celle de l'hydrogène prise pour unité, si d'autre part on compare les poids de leurs atomes à celui de l'hydrogène pris pour unité, les mêmes chiffres, à peu de chose près, expriment et les densités et les poids atomiques. Ajoutons que pour tous les corps simples pris à l'état de gaz ou de vapeur, on constate, sinon l'égalité, au moins un rapport simple entre les densités rapportées à l'hydrogène et le poids atomique. Ces relations remarquables ont été découvertes par Gay-Lussac.

Mais poursuivons.

Volumes égaux des gaz simples énumérés plus haut renferment un égal nombre d'atomes. Deux volumes d'hydrogène renferment donc deux fois plus d'atomes qu'un volume d'oxygène, et lorsque ces deux gaz se combinent dans le rapport de 2 volumes du premier à 1 volume du second, il faut nécessairement admettre que

(*) Pour cela il suffit de multiplier les densités des gaz rapportées à l'air par $\frac{1}{0,0693} = 14,44$ qui est le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène.

chaque atome d'oxygène trouve à se combiner et se combine en effet avec 2 atomes d'hydrogène. Nous dirons donc que l'eau est formée de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène. Ces trois atomes, ainsi unis, constituent la plus petite quantité d'eau qui puisse exister à l'état libre. C'est ce qu'on nomme *une molécule* d'eau.

Mais quel est le volume qu'occupe cette molécule? L'expérience nous l'apprend. Nous avons vu, en effet, que 2 volumes d'hydrogène, en se combinant avec 1 volume d'oxygène, donnent 2 volumes de vapeur d'eau. Une molécule d'eau occupe donc, à l'état de vapeur, 2 volumes, si 1 atome d'hydrogène occupe 1 volume, et si 1 atome d'oxygène occupe 1 volume. On le voit, les volumes représentent les atomes : et les poids relatifs de volumes égaux, c'est-à-dire les densités, représentent les poids des atomes.

Considérons maintenant un autre gaz composé, le gaz ammoniac, formé d'hydrogène et d'azote. Une expérience très-simple va nous apprendre en quelle proportion les atomes de ces corps y sont unis et quel est le volume qu'occupe la combinaison, si on le compare aux volumes des gaz composants.

Expérience. J'introduis 100 volumes de gaz ammoniac dans ce tube (*fig*. 7) renversé sur une petite cuve à mercure et dont les parois sont

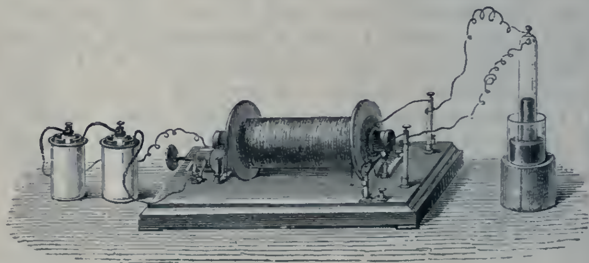


Fig. 7.

traversées, à la partie supérieure, par deux fils de platine qui s'arrêtent dans l'intérieur du tube à une petite distance l'un de l'autre. J'attache à ces deux fils de platine les extrémités des deux fils conducteurs d'une bobine de Ruhmkorff, je fais passer le courant et je vois une série d'étincelles électriques éclater dans le tube entre les

extrémités des fils de platine, au milieu du gaz ammoniac Celui-ci est immédiatement décomposé et le niveau du mercure s'abaisse dans le tube. Lorsque l'expérience sera terminée, je pourrai constater que le volume du gaz aura doublé. Au lieu de 100 volumes, j'ai maintenant 200 volumes, les gaz étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression. Je pourrai contater de plus (*) que ces 200 volumes de gaz résultant de la décomposition de 100 volumes d'ammoniaque, sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote. Ces 150 volumes d'hydrogène et ces 50 volumes d'azote sont condensés, par l'effet de leur combinaison, en 100 volumes de gaz ammoniac. En d'autres termes, 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote sont combinés ensemble dans 2 volumes d'ammoniaque. Et comme les volumes représentent les atomes, nous pourrons dire que 3 atomes d'hydrogène sont unis à 1 atome d'azote dans l'ammoniaque. Mais la quantité d'ammoniaque qui renferme 1 atome d'azote et 3 atomes d'hydrogène est la plus petite quantité d'ammoniaque qui puisse exister. C'est une *molécule* d'ammoniaque, et cette molécule occupe 2 volumes, si 1 atome d'azote ou 1 atome d'hydrogène occupent 1 volume.

Voici donc un autre gaz composé, le gaz ammoniac, dont la molécule occupe 2 volumes, comme celle de l'eau. Il en est ainsi pour tous les gaz. Tous les atomes qui se sont unis entre eux pour constituer la molécule d'un gaz ou d'une vapeur, y sont condensés de telle sorte que la molécule occupe le même volume que la molécule de vapeur d'eau, que la molécule d'ammoniaque.

Nous dirons donc, avec le chimiste italien Avogadro, que *les gaz, à volumes égaux, renferment le même nombre de molécules*, et que chacune de ces molécules occupe 2 volumes, si un atome d'hydrogène occupe un volume. Il en résulte que le poids de 2 volumes d'un gaz composé représente le poids de sa molécule, le poids de 1 volume d'hydrogène étant 1. Mais le poids de 2 volumes d'un gaz ou d'une vapeur n'est autre chose que sa double densité rapportée à l'hydrogène; car la densité est le poids de 1 volume comparé au poids de 1 volume d'hydrogène. Pour trouver le poids de la molécule (le poids de 2 volumes) d'un gaz ou d'une vapeur, il suffit donc de multiplier par 2 sa densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).

(*) A l'aide d'un procédé analytique qui sera indiqué plus tard.

Généralement, les densités des gaz et des vapeurs sont rapportées à celles de l'air. Pour trouver les densités par rapport à l'hydrogène, on multiplie les premières par le rapport de la densité de l'hydrogène à celle de l'air $= \frac{1}{0,0693} = 14,44$. Le produit ainsi obtenu exprime la densité par rapport à l'hydrogène, c'est-à-dire le poids de 1 volume. Pour trouver le poids de 2 volumes, c'est-à-dire le poids moléculaire, il suffit donc de multiplier les densités rapportées à l'air par 2 fois le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène, c'est-à-dire par le facteur constant

$$2 \times \frac{1}{0,0693} = \frac{2}{0,0693} = 28,88.$$

On le voit, si les poids atomiques de certains gaz simples peuvent être déduits de la comparaison de leurs densités, cette même donnée physique peut aussi servir à la détermination des poids moléculaires des gaz composés.

En résumé, les nombres qui représentent les doubles densités des gaz ou des vapeurs, rapportées à l'hydrogène, expriment aussi les poids moléculaires de ces gaz ou de ces vapeurs, c'est-à-dire le poids de tous les atomes qui composent cette molécule, celui d'un atome d'hydrogène étant 1.

Reprenons les exemples qui nous sont déjà familiers et déduisons les poids moléculaires de l'eau et de l'ammoniaque de la densité de la vapeur d'eau et de la densité du gaz ammoniac.

La densité de la vapeur d'eau, déterminée par Gay-Lussac, est égale à 0,6235. Pour trouver le poids moléculaire de l'eau, il suffit de multiplier ce chiffre par 28,88. Le produit = 18 exprime le poids d'une molécule d'eau, qui est formée, en effet, de

2 atomes d'hydrogène.	= 2
1 atome d'oxygène.	= 16
1 molécule d'eau.	= 18

H. Davy a trouvé, pour la densité du gaz ammoniac, le chiffre 0,5901. Celui-ci étant multiplié par 28,88, le produit 17,04 doit représenter le poids d'une molécule d'ammoniaque. En effet, l'ammoniaque est formée de

3 atomes d'hydrogène.	= 3
1 atome d'azote.	= 14
1 molécule d'ammoniaque.	= 17

En résumé, la découverte des lois qui règlent les combinaisons en volumes des gaz entre eux, a secondé de la manière la plus efficace les progrès de la théorie atomique.

En premier lieu, elle a établi une distinction marquée entre la notion de l'équivalent et celle de l'atome. Les équivalents représentent les proportions ponderables suivant lesquelles les corps se combinent ; les poids atomiques représentent les poids relatifs des volumes des gaz qui entrent en combinaison. L'équivalent de l'hydrogène, c'est l'unité de poids de l'hydrogène, et à cette unité sont rapportés les poids des autres corps tels qu'ils entrent en combinaison. Le poids atomique de l'hydrogène, c'est le poids de 1 volume d'hydrogène, pris pour unité, et à cette unité sont rapportés les poids atomiques des autres corps.

En second lieu, la découverte de Gay-Lussac a montré le parti qu'on pouvait tirer de la détermination des densités des gaz et des vapeurs, pour la fixation des poids atomiques des corps simples et des poids moléculaires des corps composés.

Mais cette ressource serait insuffisante dans un grand nombre de cas. Elle ne s'applique, en effet, qu'aux corps gazeux ou à ceux qu'on peut réduire en vapeurs, dans des conditions convenables. Or il existe une foule de matières qui ne sont point dans ce cas, et l'on rencontrerait, pour la détermination des poids atomiques de certains éléments, des difficultés sérieuses, si l'on ne pouvait invoquer une loi physique, découverte par deux savants français, Dulong et Petit. Elle a trait aux relations qui existent entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques.

LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES.

On sait que pour élever d'un même nombre de degrés la température de différents corps, il faut leur fournir, à poids égaux, des quantités de chaleur très-diverses. Ainsi 1 kilogramme d'eau exige, pour élever sa température de 1 degré, 30 fois plus de chaleur que 1 kilogramme de mercure, et si l'on représente par 1 la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme de mercure sera représentée par la fraction $0{,}0333 = \frac{1}{30}$. Cette fraction exprime la chaleur spécifique du mercure entre 0° et 100°.

La chaleur spécifique d'un corps solide ou liquide est donc la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un certain poids de ce corps, si l'on représente par l'unité la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un poids égal d'eau.

En 1820, Dulong et Petit ont découvert ce fait remarquable, que si l'on multiplie les chiffres qui expriment les chaleurs spécifiques des corps simples, liquides ou solides, par ceux qui représentent leurs poids atomiques, on obtient un produit sensiblement constant; en d'autres termes, que les chaleurs spécifiques des corps simples, liquides ou solides sont en raison inverse de leurs poids atomiques. Il en résulte que si l'on prenait des quantités pondérables des corps simples représentant les poids atomiques, il faudrait, pour élever leur température de 1 degré, sensiblement les mêmes quantités de chaleur. On peut donc exprimer la loi de Dulong et Petit en disant que les atomes des corps simples solides ont sensiblement la même chaleur spécifique.

Cette loi permet de déduire le poids atomique de la chaleur spécifique. En effet, si la chaleur spécifique, multipliée par le poids atomique, donne un produit sensiblement constant, qu'on peut nommer *chaleur atomique*, il est évident qu'en divisant ce produit par la chaleur spécifique on doit trouver le poids atomique. Ce produit qui représente la chaleur atomique est = 6,4, en moyenne, comme on peut s'en convaincre en consultant le tableau suivant :

NOMS DES CORPS SIMPLES SOLIDES.	CHALEURS SPÉCIFIQUES.	POIDS ATOMIQUES.	PRODUITS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES PAR LES POIDS ATOMIQUES. CHALEUR ATOMIQUE.
Soufre entre 0° et 100°.	0,2026	32	6,483
Sélénium..	0,0762	79,5	6,058
Tellure..	0,0474	129	6,115
Brome [entre — 78° et — 20°] . .	0,0843	80	6,744
Iode [entre 0° et 100°]..	0,0541	127	6,873
Phosphore [entre + 1° et + 30°] .	0,1887	31	5.850
Arsenic.	0,0814	75	6,105
Carbone (diamant).	0,46 à 600°	12	5,52
Bore cristallisé..	0,5 à 600°	11	5,5

NOMS DES CORPS SIMPLES SOLIDES.	CHALEURS SPÉCIFIQUES.	POIDS ATOMIQUES.	PRODUITS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES PAR LES POIDS ATOMIQUES. CHALEUR ATOMIQUE.
Silicium (moyenne).	0,202 à 1000°	28	5,66
Potassium.	0,1695	39,1	6,500
Sodium [entre — 34° et + 7°]. . .	0,2934	23	6,748
Lithium.	0,9408	7	6,586
Thallium..	0,03355	204	6,844
Magnésium..	0,2499	24	5,998
Aluminium..	0,2143	27	5,786
Manganèse..	0.1217	55	6,693
Fer.	0,01100	56	6,116
Zinc.	0,09555	65,2	6,230
Cadmium..	0,05669	112	6,349
Cobalt.	0,1068	59	6,301
Nickel.	0,1089	59	6,424
Tungstène.	0,0334	184	6,146
Molybdène..	0,0722	96	6,931
Plomb..	0,0314	207	6,499
Bismuth..	0,0308	210	6,468
Cuivre..	0,09515	63,5	6,042
Antimoine.	0,05077	122	6,193
Étain..	0,05623	118	6,635
Mercure [entre — 77°,5 et — 44°]. .	0,03247	200	6,494
Argent..	0,05701	108	6,157
Or..	0,0324	197	6,383
Platine..	0,03293	197,5	6,505
Palladium.	0,0593	106,5	6,315
Osmium.	0,03063	199,2	6,101
Rhodium..	0,05803	104,4	6,058
Iridium.	0,03259	198	6,452

Le carbone, le silicium, le bore faisaient exception à la loi de Dulong et Petit. Leurs chaleurs spécifiques avaient été déterminées à des températures relativement basses et les produits des nombres obtenus par les poids atomiques étaient très-inférieurs à 6,4. Ces exceptions viennent de disparaître. Il résulte, en effet, des expériences de M. Weber que la chaleur spécifique du carbone, du silicium et du bore croît avec la température et que pour les deux premiers éléments elle atteint une limite où elle demeure sensiblement constante. Les nombres indiqués dans le tableau précédent, pour

les chaleurs spécifiques des trois éléments dont il s'agit sont ceux de M. Weber, et l'on voit qu'en les multipliant par les poids atomiques respectifs on obtient pour les chaleurs atomiques du carbone, du silicium et du bore des valeurs qui se rapprochent de la moyenne 6,4.

On remarquera d'ailleurs entre les nombres qui expriment les chaleurs atomiques des divers éléments solides des écarts assez sensibles et qui démontrent que la loi de Dulong et Petit, si vraie dans son ensemble et si saisissante dans son énoncé, est sujette à de certaines perturbations qui lui donnent le caractère d'une loi approchée. Il en est ainsi, du reste, d'autres lois physiques comme celle de Mariotte par exemple.

ISOMORPHISME.

En traitant de la théorie atomique et de la fixation des poids relatifs des dernières particules des corps nous ne pouvons passer sous silence une découverte qui a exercé une grande influence sur le développement de cette théorie. Elle est due à E. Mitscherlich, qui a fait connaître en 1819 la *loi de l'isomorphisme*. Cette loi a été énoncée en ces termes : il existe une relation entre la composition atomique des corps composés appartenant au même groupe et leur forme cristalline, de telle sorte « que le même nombre d'atomes combinés de la même manière engendre la même forme cristalline, celle-ci étant indépendante de la nature chimique des atomes et uniquement déterminée par leur nombre et par leur arrangement. » Ce simple énoncé montre l'importance de la proposition dont il s'agit, au point de la conception de Dalton, c'est-à-dire de la structure atomique des corps. Nous aurons à y revenir en exposant les considérations générales relatives aux sels. Bornons-nous à faire remarquer ici qu'elle a été d'un grand secours pour la fixation de certains poids atomiques. En effet, les considérations d'ordre chimique peuvent laisser dans l'incertitude sur tel ou tel nombre pour le poids atomique d'un élément donné. Le choix entre ces nombres est alors déterminé par les considérations suivantes : il convient d'attribuer au poids atomique une valeur telle qu'on puisse représenter par des formules atomiques semblables les combinaisons isomorphes formées par cet élément et par tel autre qui lui est analogue.

NOMENCLATURE ET NOTATIONS CHIMIQUES.

Principe de la nomenclature française. — Nomenclature des composés oxygénés — Anhydrides ou acides anhydres, oxydes. — Acides hydratés et hydrates métalliques. — Sels. — Nomenclature des composés non oxygénés.

Considérations générales. — On connaît aujourd'hui 63 substances dont on n'a pu retirer qu'une seule espèce de matière et qu'on considère, en conséquence, comme des *corps simples* (p. 4). En se combinant entre eux ils forment une multitude innombrable de *corps composés*, renfermant deux ou un plus grand nombre d'éléments. Pour distinguer tous ces corps les uns des autres, il est nécessaire de donner un nom à chacun d'eux, car chacun constitue une espèce distincte.

Quant aux corps simples, leurs noms sont choisis au hasard et rappellent, dans certains cas, quelque propriété saillante de la substance qu'ils désignent. Il en était de même, autrefois, pour les corps composés : aucune règle précise ne servait de base à leur nomenclature. De là une complication dans les mots qui embarrassait l'exposition des idées, et souvent, pour une seule et même substance, une synonymie dont le moindre inconvénient était de fatiguer inutilement la mémoire. Aussi les chimistes ont-ils senti la nécessité de créer une nomenclature régulière, applicable aux corps composés, et propre à rappeler leur composition. Tel est le principe de la nomenclature française, œuvre de Guyton de Morveau, qui fut secondé par Lavoisier, Berthollet et Fourcroy. Cette nomenclature, à laquelle les progrès de la science ont apporté de légères modifications, est encore en usage aujourd'hui.

Indépendamment de ce langage, dont nous allons exposer les règles, les chimistes ont adopté une notation écrite qui exprime, sous une forme concise, la composition atomique des corps. Le nom de chaque corps simple est exprimé par un symbole qui en représente l'atome. Ce symbole est une lettre, l'initiale du nom du corps simple. Ainsi H représente 1 atome d'hydrogène pesant 1, O représente 1 atome d'oxygène pesant 16. En combinant ces symboles entre eux, il est facile de représenter d'une manière précise la composition atomique des corps composés. De cette combinaison résultent les *formules chimiques*. Berzelius en a introduit l'usage dans la science.

Nous donnons, dans le tableau suivant, les noms des corps simples

aujourd'hui connus. Nous y joignons leurs poids atomiques, et les symboles ou signes abrégés par lesquels on est convenu de représenter les atomes des corps simples.

NOMS DES ÉLÉMENTS.	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES.	NOMS DES ÉLÉMENTS.	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES.
Aluminium . . .	Al	27,4	Manganèse. . . .	Mn	55,2
Antimoine. . . .	Sb	122	Mercure	Hg	200
Argent.	Ag	108	Molybdène. . .	Mo	96
Arsenic	As	75	Nickel	Ni	59
Azote	Az	14	Niobium.	Nb	94
Baryum.	Ba	137	Or.	Au	197
Bismuth.	Bi	210	Osmium	Os	199,2
Bore.	Bo	11	Oxygène.	O	16
Brome.	Br	80	Palladium	Pd	106,6
Cadmium	Cd	112	Phosphore. .	Ph	31
Calcium	Ca	40	Platine	Pt	197,5
Carbone	C	12	Plomb.	Pb	207
Cérium	Ce	92	Potassium. . . .	K	39,1
Césium	Cs	133	Rhodium.	Rh	104,2
Chlore.	Cl	35,5	Rubidium. . . .	Rb	85,2
Chrome	Cr	53,5	Ruthénium . . .	Ru	104,4
Cobalt.	Co	59	Sélénium	Se	79
Cuivre.	Cu	63,5	Silicium.	Si	28
Didymium. . . .	Di	96	Sodium	Na	23
Erbium	Er	112,6	Soufre.	S	32
Étain	Sn	118	Strontium. . . .	Sr	87,5
Fer	Fe	56	Tantale	Ta	182
Fluor	Fl	19	Tellure	Te	129
Gallium . . .	Ga	69,9	Thallium	Tl	204
Glucinium. . . .	Gl	9,3	Thorium.	Th	234
Hydrogène. . .	H	1	Titane.	Ti	50
Iode.	I	127	Tungstène. . . .	W	184
Indium	In	113,4	Uranium.	Ur	120
Iridium	Ir	193	Vanadium	V	51,37
Lanthane.	La	93,2	Yttrium.	Y	89,6
Lithium	Li	7	Zinc.	Zn	65,2
Magnésium. . . .	Mg	24	Zirconium. . . .	Zr	90

Le plus grand nombre de ces corps simples possèdent certaines propriétés physiques qui les caractérisent comme *métaux*. Ils sont opaques, doués d'un éclat particulier qu'on nomme métallique, et qui ne disparaît pas sous le brunissoir. Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

D'autres corps simples, en plus petit nombre, sont dépourvus de ces propriétés. On les a nommés *métalloïdes*. Parmi ces derniers on compte les corps suivants :

HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	BORE	SILICIUM
—	SOUFRE	PHOSPHORE		CARBONE
FLUOR	SÉLÉNIUM	ARSENIC		
CHLORE	TELLURE	ANTIMOINE		
BROME		[BISMUTH]		
IODE				

Au point de vue théorique cette distinction n'offre pas une grande valeur, car il est impossible de tracer la limite exacte qui sépare les métaux des métalloïdes.

Nomenclature des corps composés. Le principe de la nomenclature française est d'indiquer par les noms la composition des combinaisons chimiques. Parmi ces dernières, les plus nombreuses et les plus importantes sont les combinaisons renfermant de l'oxygène. Elle sont binaires ou ternaires, c'est-à-dire que l'oxygène y est combiné avec un seul ou avec 2 éléments.

Corps oxygénés binaires. — Considérons d'abord les corps oxygénés les plus simples, c'est-à-dire ceux qui résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre corps simple, métalloïde ou mé-

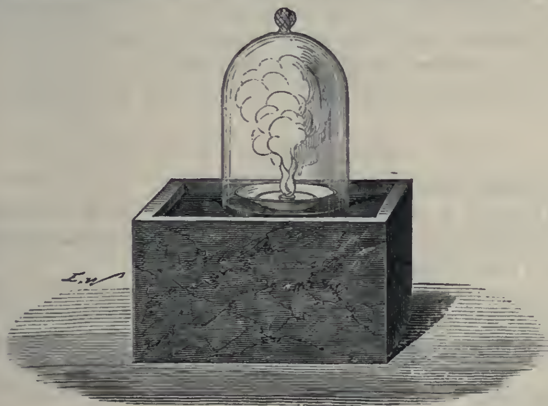


Fig. 8.

tal. Ces combinaisons constituent les *acides anhydres* ou *anhydrides* et les *oxydes*. Les acides anhydres résultent généralement de l'union

d'un métalloïde avec l'oxygène : les oxydes, qu'on nomme métalliques, se forment par la combinaison d'un métal avec l'oxygène

Expériences. 1° Dans une capsule flottant sur le mercure on a introduit un morceau de phosphore. On y met le feu et on recouvre aussitôt la capsule d'une cloche de verre. Le phosphore brûle et répand des vapeurs épaisses qui vont se condenser en flocons blancs sur les parois de la cloche. Ce corps résulte de la combinaison du phosphore avec l'oxygène : c'est l'*acide phosphorique anhydre* ou *anhydride phosphorique*.

2° Qu'on chauffe du plomb à l'air et qu'on le maintienne en fusion pendant quelque temps, on verra sa surface brillante se ternir et se recouvrir de pellicules grises, qui finiront par se convertir en une poussière jaune. Ce corps s'est formé par la combinaison de l'oxygène avec le plomb. C'est l'*oxyde de plomb* ou *oxyde plombique*.

Mais de telles combinaisons peuvent s'effectuer en diverses proportions, ainsi que nous l'avons vu. Un atome d'un corps peut s'unir à 1, 2, 3 atomes d'oxygène, et les noms des composés ainsi formés doivent indiquer le degré d'oxydation. Prenons des exemples.

Le soufre forme, avec l'oxygène, deux combinaisons : l'une renferme, pour 1 atome de soufre, 2 atomes d'oxygène ; l'autre renferme, pour 1 atome de soufre, 3 atomes d'oxygène. On les désigne par les noms suivants : anhydride sulf*ureux* ou acide sulf*ureux* anhydre, anhydride sulf*urique* ou acide sulf*urique* anhydre.

Dans la notation écrite, on les représente par les symboles


$$SO^2$$

$$SO^3,$$

qui expriment leur composition atomique.

On voit que le degré d'oxydation est marqué par la terminaison en *eux* ou *ique*, de l'adjectif qui est ajouté au nom générique *anhydride* et qui indique l'espèce.

Les mêmes principes sont applicables à la nomenclature des *oxydes*.

Ainsi le mercure forme, avec l'oxygène, deux combinaisons :

La première renferme, pour 2 atomes de mercure, 1 atome d'oxygène.

La seconde, pour 1 atome de mercure, 1 atome d'oxygène.

On les désigne par les noms et les symboles suivants :

Oxyde mercureux. . . . . Hg^2O
Oxyde mercurique.. . . . . $Hg\,O$

On emploie quelquefois les dénominations de *protoxyde*, de *sesquioxyde*, de *bioxyde*.

Ainsi on nomme :

Protoxyde la combinaison de	1 atome de métal avec	1 atome d'oxygène
Sesquioxyde.	2 atomes.	3 atomes d'oxygène
Bioxyde.	1 atome.	2 atomes d'oxygène

Il est donc facile de comprendre la signification des noms et des symboles suivants :

Protoxyde de manganèse.	$Mn\,O$
Sesquioxyde de manganèse. . .	Mn^2O^3
Bioxyde de manganèse.	$Mn\,O^2$.

Souvent on désigne sous le nom de *peroxyde* l'oxyde le plus riche en oxygène.

Acides hydratés et hydrates métalliques. — Les composés oxygénés que nous venons de considérer peuvent s'unir à l'eau pour former des combinaisons plus complexes, qui sont ternaires, c'est-à-dire qui renferment 3 éléments. En effet, aux 2 éléments du composé oxygéné vient s'ajouter, indépendamment de l'oxygène de l'eau, un troisième élément, son hydrogène.

Les *acides hydratés* résultent de la fixation de l'eau sur les acides anhydres.

Expérience. Ce corps blanc, qui se présente en houppes soyeuses, constitue l'anhydride sulfurique ou acide sulfurique anhydre, SO^3. Il est fort volatil, et aussitôt que j'ouvre le flacon qui le renferme, sa vapeur, rencontrant l'air humide, forme d'épaisses vapeurs blanches. J'en projette une petite quantité dans l'eau. L'anhydride disparaît aussitôt en se combinant avec ce liquide. Telle est l'énergie de cette réaction, que la chaleur dégagée donne lieu à une production de vapeur d'eau, laquelle se formant et se condensant subitement au milieu d'une masse liquide plus froide, occasionne un bruit particulier, une espèce de sifflement. L'anhydride sulfurique s'étant ainsi dissous dans l'eau, la solution présente une forte réaction acide. Elle renferme l'acide sulfurique hydraté, le vrai acide sulfurique, le composé connu depuis si longtemps sous le nom d'huile de vitriol.

Nous pouvons essayer de représenter cette réaction dans le lan-

gage abrégé des formules, qui expriment, avec tant de précision, la composition atomique des corps. Celle de l'anhydride sulfurique est représentée par la formule



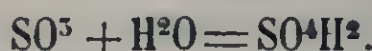
$$SO^3,$$

celle de l'eau par la formule



$$H^2O$$

Si donc l'acide sulfurique hydraté résulte de l'addition de tous les éléments de l'eau à ceux de l'anhydride sulfurique, celui-ci devra renfermer

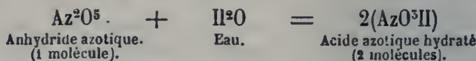


$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2.$$

Ceci est une *équation chimique*, et l'on voit que les deux termes du premier membre expriment la composition atomique des corps qui réagissent, et que l'unique terme du second membre donne celle du produit de la réaction. Une telle équation est en quelque sorte un compte d'atomes, et la somme de tous les atomes inscrits au premier membre de l'équation doit *balancer* exactement la somme de tous ceux inscrits au second.

Mais poursuivons l'exposition de réactions analogues à la précédente et précisons-les dans le langage des mots et dans celui des symboles.

On connaît un acide azotique anhydre, ou anhydride azotique. Il résulte de l'union de l'azote avec l'oxygène et sa composition atomique est représentée par la formule Az^2O^5. En s'unissant à l'eau, il forme l'acide azotique hydraté, qui est le véritable acide azotique :



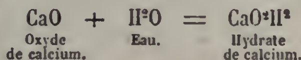
$$Az^2O^5 + H^2O = 2(AzO^3H)$$

Anhydride azotique. (1 molécule). — Eau. — Acide azotique hydraté (2 molécules).

Ces exemples, que nous pourrions multiplier, donnent une idée de la constitution des acides hydratés, c'est-à-dire des acides proprement dits ou normaux, qui sont des composés ternaires. Les règles que nous avons exposées pour la nomenclature des anhydrides s'appliquent d'ailleurs à la nomenclature des acides. On dit acide *phosphorique*, acide *phosphoreux*. L'acide *hypophosphoreux* est un acide du phosphore moins riche en oxygène que l'acide phosphoreux.

Les *hydrates métalliques* résultent de la fixation de l'eau sur les oxydes métalliques. Tout le monde sait qu'un morceau de chaux vive, arrosé d'eau, s'échauffe, augmente de volume, se fendille et

finit par se convertir en une poudre blanche impalpable qui constitue la chaux éteinte, combinaison de chaux et d'eau. Or la chaux vive est l'oxyde d'un métal qu'on nomme calcium. En s'emparant des éléments de l'eau, elle forme un composé ternaire de calcium, d'hydrogène et d'oxygène; c'est la chaux hydratée ou l'hydrate de calcium.



$$CaO + H^2O = CaO^2H^2$$

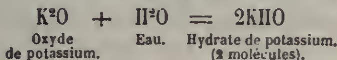
Oxyde de calcium. — Eau. — Hydrate de calcium.

Le métal potassium, radical de la potasse, donne avec l'oxygène un oxyde qui renferme, pour 1 atome d'oxygène, 2 atomes de potassium. La composition de ce corps est donc représentée par la formule



$$K^2O.$$

Il s'unit à l'eau avec une énergie extrême et forme avec elle un hydrate de potassium, qui est la potasse caustique :



$$K^2O + H^2O = 2KHO$$

Oxyde de potassium. — Eau. — Hydrate de potassium. (2 molécules).

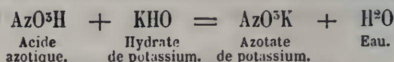
Sels. — Les sels résultent de l'action des acides sur les oxydes ou sur les hydrates métalliques.

Expérience. Reprenons, en la modifiant, une expérience que nous avons déjà décrite (page 17).

Ce liquide est de l'acide azotique étendu d'eau. J'y verse quelques gouttes de sirop de violettes, qui rougit immédiatement. Ce second liquide est une solution étendue de potasse caustique. Le sirop de violettes que j'y laisse tomber prend immédiatement une teinte verte.

Je verse maintenant goutte à goutte, cette dernière liqueur, qui est alcaline, dans la liqueur acide en agitant celle-ci continuellement, et il arrive un moment où la teinte rouge disparaît pour faire place à la couleur violette du sirop. La liqueur est maintenant *neutre*. Elle ne renferme ni acide azotique libre ni potasse. Tous deux ont disparu comme tels. Ils se sont neutralisés réciproquement en perdant, le premier, sa saveur acide, le second, sa causticité extrême. Ils ont donné naissance à un corps dont la saveur est salée, fraiche et qui ne manifeste aucune action sur les couleurs végétales. C'est un sel neutre qui s'est formé. On le nomme azotate

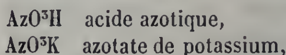
de potassium. C'est le nitre ou salpêtre des anciens chimistes. Il n'est point l'unique produit de la réaction. De l'eau s'est formée en même temps que lui, et si nous voulons saisir le phénomène tout entier, nous représenterons la réaction par l'équation suivante :



$$AzO^3H + KHO = AzO^3K + H^2O$$

Acide azotique. Hydrate de potassium. Azotate de potassium. Eau.

On le voit, le sel azotate de potassium est un composé ternaire semblable, dans sa constitution, à l'acide azotique lui-même. En comparant les deux formules :



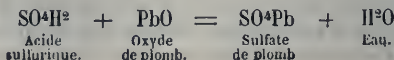
AzO^3H acide azotique,
AzO^3K azotate de potassium,

on voit qu'elles diffèrent en cela seulement, que K tient dans la seconde la place occupée par H dans la première. On peut donc dire que l'azotate de potassium représente, en quelque sorte, de l'acide azotique hydraté, dont l'hydrogène a été remplacé par une quantité équivalente de métal. Et cette définition s'applique à la classe entière des composés dont il s'agit. Un sel représente un acide hydraté dont l'hydrogène a été remplacé, en totalité ou en partie, par une quantité équivalente de métal.

Les acides hydratés constituent, en quelque sorte, des sels d'hydrogène : ils sont neutralisés lorsque cet hydrogène est remplacé par un métal. L'acide ou sel d'hydrogène devient alors sel de métal ou sel métallique. Au point de vue de la théorie, un acide hydraté est donc un composé du même ordre qu'un sel, et si, en fait, ces corps sont séparés par de si grandes différences de propriétés, cela est dû à la nature de la base. Quelle différence, en effet, entre le gaz hydrogène et les métaux !

Nous avons vu un sel se former par l'action d'un acide hydraté (l'acide azotique) sur un hydrate métallique (la potasse). Les oxydes anhydres eux-mêmes donnent des sels en réagissant sur les acides.

Expérience. De l'oxyde de plomb jaune que je fais digérer avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, se convertit en une poudre blanche insoluble, qui est du sulfate de plomb. C'est un sel, et il n'est point l'unique produit de la réaction, car de l'eau s'est formée en même temps que lui :

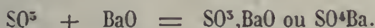


$$SO^4H^2 + PbO = SO^4Pb + H^2O$$

Acide sulfurique. Oxyde de plomb. Sulfate de plomb Eau.

Enfin, parmi les autres modes de formation des sels, il en est un qui est digne d'intérêt et dont nous donnerons une idée par l'exemple suivant :

L'anhydride sulfurique, ou acide sulfurique anhydre, se combine directement et énergiquement avec la baryte ou oxyde de baryum, et de cette addition de tous les éléments de l'anhydride à tous les éléments de l'oxyde résulte un sel, le sulfate de baryum :



$$SO^3 + BaO = SO^3,BaO \text{ ou } SO^4Ba.$$

Mais que ce sel prenne naissance dans ces conditions ou par l'action de l'acide sulfurique hydraté, si on le compare à ce dernier acide, on voit qu'il n'en diffère que par la substitution de Ba à H^2.

SO^4H^2 acide sulfurique, sulfate d'hydrogène,
SO^4Ba sulfate de baryum.

Les réactions que nous venons d'étudier et qui indiquent les principaux modes de formation des sels, sont de nature à préciser la définition que nous avons donnée plus haut, en disant que les sels dérivent des acides par la substitution d'un métal à l'hydrogène de ceux-ci. La nomenclature elle-même définit et consacre ces rapports. Le sel prend le nom de l'acide et ce nom marque le genre. Pour distinguer les sels formés par un même acide, on fait suivre le nom générique du nom du métal qui marque l'espèce.

Ainsi l'acide sulfurique donne des sulfates.
l'acide azotique. . . . . azotates.
l'acide perchlorique. . . . perchlorates.
l'acide sulfureux. . . . . sulfites.
l'acide hyposulfureux. . . hyposulfites.

A ces noms génériques on ajoute les noms des métaux qui entrent dans la composition des sels et qui les spécifient, en quelque sorte. On dit :

Sulf*ate* de potassium, de fer, de cuivre, de plomb, etc.;

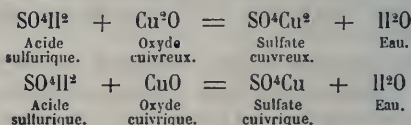
Sulf*ite* de sodium ;

Azot*ate* de potassium, de baryum, de mercure, etc.

Mais nous savons qu'un seul et même métal peut former, avec l'oxygène, divers degrés d'oxydation. Ces différents oxydes, en réagissant sur un seul et même acide, donnent naissance à divers sels.

Ainsi on obtient deux sulfates différents, suivant qu'on fait agir

sur l'acide sulfurique l'oxyde cuivreux ou l'oxyde cuivrique (p. 40).



$$SO^4H^2 + Cu^2O = SO^4Cu^2 + H^2O$$

Acide sulfurique. — Oxyde cuivreux. — Sulfate cuivreux. — Eau.

$$SO^4H^2 + CuO = SO^4Cu + H^2O$$

Acide sulfurique. — Oxyde cuivrique. — Sulfate cuivrique. — Eau.

Il est facile de distinguer ces deux sels l'un de l'autre en ajoutant au substantif sulfate, les adjectifs *cuivreux* ou *cuivrique*. On dit de même sulfate mercu*reux* et sulfate mercu*rique* ; sulfate fer*reux* et sulfate fer*rique*.

Les développements qui précèdent donnent une idée suffisante, pour le moment, de la constitution et de la nomenclature des sels. Nous compléterons cet exposé dans la suite de cet ouvrage.

Nomenclature des composés non oxygénés. — Les métalloïdes autres que l'oxygène peuvent se combiner entre eux ou avec les métaux. Pour désigner de telles combinaisons, on fait suivre le nom de l'un des corps, terminé en *ure* de celui de l'autre. Le premier marque le genre, le second l'espèce. Ainsi les combinaisons des métaux avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le carbone se nomment chlor*ures*, brom*ures*, iod*ures*, sul*fures*, phosph*ures*, arséni*ures*, carb*ures*. On dit chlorure de sodium, bromure de potassium, iodure de plomb, arséniure de zinc, carbure de fer.

Mais un métalloïde, tel que le chlore ou le soufre, peut former, comme l'oxygène, plusieurs composés avec un seul et même métal. Dans ces composés 1 atome de métal s'unit à 1 ou 2 atomes de soufre, à 1, 3, 5 atomes de chlore, ou encore à 2 ou 4 atomes de chlore. Cette composition atomique est exprimée par les noms et les symboles suivants :

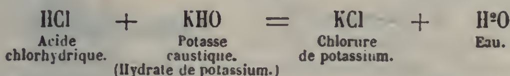
Monosulfure de fer.	FeS
Disulfure de fer..	FeS^2
Trichlorure de phosphore.	$PhCl^3$
Pentachlorure de phosphore.	$PhCl^5$
Dichlorure d'étain..	$SnCl^2$
Tétrachlorure d'étain.	$SnCl^4$
Trichlorure d'antimoine.	$SbCl^3$
Pentachlorure d'antimoine..	$SbCl^5$

On peut aussi distinguer les divers chlorures ou sulfures d'un seul et même métal en ajoutant au nom de ce dernier les terminaisons

eux ou *ique*. Ainsi on dit chlorure fer*reux*, chlorure fer*rique*, chlorure stann*eux*, chlorure stann*ique*, chlorure mercur*eux*, chlorure mercur*ique*.

Les combinaisons du chlore, du brome, de l'iode, etc., avec l'hydrogène, sont des acides : elles échangent facilement leur hydrogène contre un métal pour former des composés analogues aux sels oxygénés et qui constituent les *sels haloïdes* de Berzelius.

Expérience. Ce liquide fumant est une solution aqueuse concentrée d'une combinaison de chlore et d'hydrogène qu'on nomme *acide chlorhydrique*. Je le verse avec précaution dans une solution concentrée de potasse caustique. Aussitôt je vois apparaître un précipité blanc formé par de petits cristaux et offrant l'aspect d'un sel. C'est du chlorure de potassium. Il s'est formé en vertu de la réaction suivante, qui a donné lieu à un dégagement de chaleur :



$$HCl + KHO = KCl + H^2O$$

Acide chlorhydrique. — Potasse caustique. (Hydrate de potassium.) — Chlorure de potassium. — Eau.

Les combinaisons hydrogénées du brome, de l'iode, du fluor, du soufre, etc., possèdent des propriétés analogues. On les nomme :

Acide bromhydrique.	HBr
Acide iodhydrique.	HI
Acide fluorhydrique.	HFl
Acide sulfhydrique ou hydrogène sulfuré. .	H^2S

Les chlorures peuvent se combiner entre eux. Il en est de même des bromures, iodures, sulfures, etc. Si dans une solution concentrée de chlorure platinique je verse une solution de chlorure de potassium, je vois apparaître un précipité jaune qui constitue une combinaison des deux chlorures. C'est le chlorure double de platine et de potassium, ou chloro-platinate de potassium.

Il existe de même des sulfures doubles formés par l'union de deux sulfures simples. De telles combinaisons constituent ce qu'on nomme des *sulfo-sels*, des *chloro-sels*, etc.

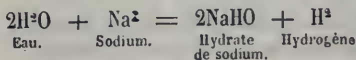
Alliages et amalgames. — Les combinaisons des métaux entre eux portent le nom d'*alliages*. On nomme *amalgames* les alliages du mercure, c'est-à dire les combinaisons de ce métal liquide avec un autre métal.

HYDROGÈNE

Densité rapportée à l'air.	0.0693
Poids de l'atome H (poids de 1 vol. d'hydrogène pris pour unité).	1
Poids de la molécule HH (poids de 2 vol.).	2

Ce corps a été découvert, en 1766, par le physicien anglais Cavendish. Il constitue un des éléments de l'eau ; de là le nom d'hydrogène qui lui a été donné par Lavoisier.

Expérience. 1° Dans une éprouvette remplie de mercure on fait passer un petit morceau de sodium qui s'élève rapidement au sommet ; puis on introduit de l'eau (*fig.* 9). A l'instant où le sodium arrive au contact de ce liquide, on observe un vif dégagement de gaz ; c'est l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. La réaction qui le met en liberté est exprimée par l'équation suivante .



$$\underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Sodium.}}{Na^2} = \underset{\text{Hydrate de sodium.}}{2NaHO} + \underset{\text{Hydrogène}}{H^2}$$

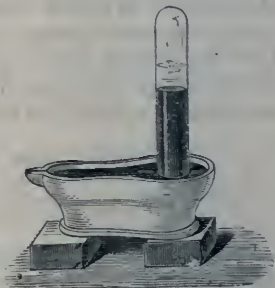
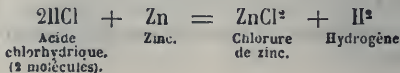


Fig. 9.

Qu'on renverse l'éprouvette qui renferme le gaz et qu'on approche rapidement de l'orifice une bougie allumée, on verra apparaître une flamme pâle. Un papier de tournesol rouge, que l'on plonge dans l'eau contenue dans l'éprouvette, à la surface du mercure, prendra immédiatement une teinte bleue, et ce changement de teinte est produit par l'hydrate de sodium ou soude caustique que cette eau tient en dissolution.

2° Dans une large éprouvette à pied (*fig.* 10), j'introduis du zinc laminé, coupé en petits morceaux, et j'y verse ensuite de l'acide chlorhydrique ; une vive effervescence se manifeste immédiatement, et si, au bout de quelques instants, j'approche de l'orifice de l'éprouvette une bougie allumée, le torrent d'hydrogène qui se dégage s'enflamme. Cet hydrogène provient de la décomposition de l'acide chlorhydrique par le zinc qui se convertit en chlorure.



$$\underset{\text{Acide chlorhydrique. (2 molécules).}}{2HCl} + \underset{\text{Zinc.}}{Zn} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{ZnCl^2} + \underset{\text{Hydrogène}}{H^2}$$

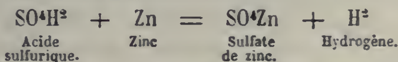
Préparation. — Pour obtenir de grandes quantités d'hydrogène, les chimistes mettent à profit une réaction analogue à la précédente. Ils décomposent par le zinc l'acide sulfurique étendu d'eau.



Fig. 10.

Dans un flacon à deux tubulures, rempli d'eau aux trois quarts, on introduit du zinc laminé et coupé en petits morceaux ; on ajoute ensuite par un tube à entonnoir de l'acide sulfurique par petites quantités. La réaction commence aussitôt, et il se dégage de l'hydrogène. Lorsque l'air du flacon est entièrement chassé, on recueille le gaz dans des éprouvettes ou dans des flacons remplis d'eau.

Dans cette expérience, on voit le zinc disparaître et se dissoudre dans le liquide, en donnant lieu à un dégagement de chaleur, et il arrive souvent, si le liquide est suffisamment concentré, qu'il se forme, par le refroidissement, des cristaux incolores, qui sont du sulfate de zinc ou vitriol blanc. Ce sel est avec l'hydrogène l'unique produit de la réaction du zincpur sur l'acide sulfurique étendu d'eau.



$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Zinc}}{Zn} = \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{SO^4Zn} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

L'addition d'une goutte d'une solution de chlorure de platine active beaucoup cette réaction.

Propriétés physiques. — L'hydrogène est un gaz incolore ; il est sans odeur lorsqu'il est pur. C'est le plus léger de tous les corps. Sa densité est égale à 0,0693 ; cela veut dire que si un vol. d'air

pèse 1, un vol. d'hydrogène, mesuré dans les mêmes conditions de température et de pression, ne pèse que 0,0693. L'hydrogène est donc 14,44 fois plus léger que l'air. Le poids de 1 litre d'hydrogène, à 0° et sous la pression normale, est égal à $0^{gr},0894$. Au lieu de rapporter les densités des gaz et des vapeurs à celles de l'air, il est bien préférable de les rapporter à celle de l'hydrogène prise pour unité (p. 27).

L'hydrogène traverse avec une grande facilité les membranes végétales ou animales, ou des plaques poreuses imperméables à l'eau. On ne peut le conserver dans un vase en verre qui présenterait une fente, même très-serrée ; il passerait à travers celle-ci bien plus facilement que l'air lui-même. On exprime cela en disant que l'hydrogène est un gaz très-diffusible. C'est aussi, d'après M. Magnus, le seul gaz qui soit doué d'une conductibilité appréciable pour la chaleur. Il se rapproche ainsi des métaux bons conducteurs de la chaleur. Tenant compte de ses caractères physiques et de l'ensemble de ses propriétés chimiques, Faraday a pu affirmer depuis longtemps le caractère métallique de l'hydrogène.

Cette prévision théorique a reçu très-récemment une remarquable confirmation. L'hydrogène, qu'on regardait comme incoërcible, a été liquéfié et même solidifié. M. Cailletet l'a aperçu d'abord sous forme de brouillard, en le comprimant à 300 atmosphères, à une température de — 29° et en le soumettant à une brusque détente.

M. Raoul Pictet a été plus loin. A l'aide de procédés d'une puissance incomparable il l'a refroidi à 140° au-dessous de 0°, sous une pression de 650 atmosphères. Dans ces conditions l'hydrogène s'est liquéfié et a été aperçu sous forme d'un jet liquide, couleur bleu d'acier, au moment où il a été projeté en dehors du tube de condensation. Et le froid produit par son passage de l'état gazeux à l'état liquide a été tel qu'une portion du jet liquide s'est solidifiée, d'après M. Raoul Pictet ; une autre portion de l'hydrogène solidifié est demeurée pendant plusieurs minutes dans le tube lui-même.

Parmi les propriétés physiques de l'hydrogène il faut noter la remarquable faculté qu'il possède de passer au travers de plaques de fer ou de platine portées à de hautes températures. (H. Sainte-Claire Deville et Troost.) On sait qu'il s'échappe assez rapidement au tra-

vers des feuilles minces de caoutchouc. D'après Graham, cette propriété serait en rapport avec celle que possèdent certains corps solides, et particulièrement des métaux tels que le fer, le platine, le palladium, de condenser le gaz hydrogène. Cet éminent chimiste a désigné ce phénomène sous le nom d'*occlusion* de l'hydrogène par les métaux. Entre tous le palladium se distingue par l'énergie avec laquelle il absorbe l'hydrogène. Il peut en condenser jusqu'à 900 fois son volume. Pour charger d'hydrogène un fil de palladium, on dispose ce dernier dans un voltamètre, de manière qu'il constitue le pôle négatif d'une petite pile de Bunsen, le pôle positif étant formé par un gros fil de platine. Lorsqu'on fait passer le courant, l'hydrogène qui se dégage au pôle négatif (voy. page 68) se condense dans le palladium. On voit alors ce métal éprouver des changements frappants. Son volume augmente, sa densité diminue, mais son éclat métallique persiste, ainsi que, jusqu'à un certain degré, sa ténacité et sa conductibilité électrique ; il devient en outre magnétique. Il se forme ainsi une sorte d'alliage de palladium et d'hydrogène, alliage qui contient environ 20 volumes de palladium pour 1 vol. d'hydrogène réduit à l'état solide. La densité de ce dernier, rapportée à celle de l'eau, est, d'après les déterminations de MM. Troost et Hautefeuille, égale à 0,62 : elle est un peu plus élevée que celle du lithium. Insistant sur le caractère métallique de l'hydrogène ainsi allié au platine, Graham a proposé de le nommer *hydrogenium*.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène est un gaz combustible, et le produit de sa combustion est l'eau.

Expériences. 1° Une bougie allumée que je fais pénétrer dans une éprouvette (*fig.* 14) remplie de gaz hydrogène l'enflamme au contact de l'air; elle s'éteint lorsqu'elle arrive dans l'atmosphère du gaz.

L'hydrogène est donc inflammable et incapable d'entretenir par lui-même la combustion.

2° Dans le flacon A, on a introduit de l'eau, du zinc et de l'acide sulfurique (*fig.* 12). Le gaz hydrogène qui s'en dégage traverse le tube CB, qui est rempli de chlorure de calcium, et, après s'être desséché au contact de cette substance très-avide d'eau, s'échappe par la pointe effilée du tube *a*. En approchant une allumette de ce jet d'hydrogène, je le vois s'enflammer et brûler avec une flamme pâle. Je fais descendre une cloche bien sèche D jusqu'au-dessous de l'orifice du tube, et je vois les parois de la cloche qui entourent le jet de gaz enflammé se couvrir d'une sorte de rosée, dont les gout-

telettes vont se réunir bientôt et ruisseler vers le bord. C'est de l'eau, et elle s'est formée par la combustion de l'hydrogène, c'est-à-dire par sa combinaison avec l'oxygène de l'air.

3° Pour allumer le jet de gaz hydrogène, il suffit d'en approcher une mèche d'amiante, dont l'extrémité a été trempée dans du noir

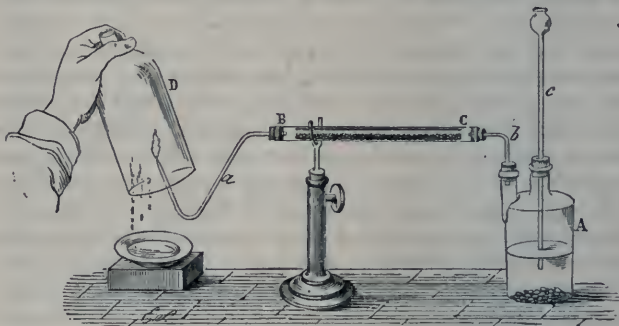
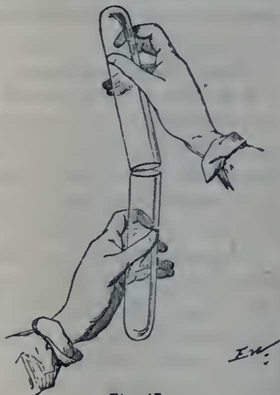


Fig. 12.

de platine, qui est du platine très-divisé. On voit d'abord ce corps rougir, puis mettre le feu au gaz.

4° Une éprouvette remplie de gaz hydrogène peut être tenue verticalement sans que le gaz s'échappe rapidement par l'ouverture inférieure. Si je l'incline, il débordera et s'élèvera dans l'air en raison de sa légèreté. Je puis le recevoir dans une seconde éprouvette tenue verticalement au-dessus de la première, que j'incline de plus en plus (*fig.* 13). Les deux éprouvettes étant renversées l'une sur l'autre, bord à bord, je constate le passage du gaz dans l'éprouvette supérieure en approchant de celle-ci une bougie allumée (*fig.* 14) : la combustion du gaz hydrogène s'effectue avec bruit, c'est-à-dire avec une faible explosion.


Fig. 13.

5° Elle s'effectue, en rendant un son harmonieux, lorsque ces bruits se succèdent rapidement et à des intervalles réguliers, condition que l'on réalise en faisant brûler le jet d'hydrogène dans un large tube. L'expérience représentée par la figure 15 porte le nom d'*harmonica chimique.*

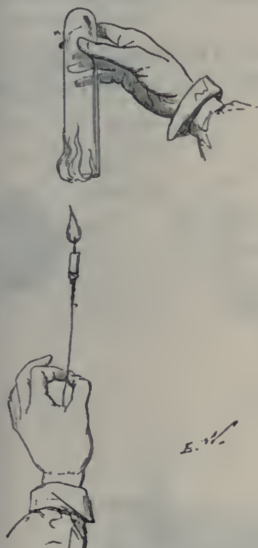


Fig. 14.

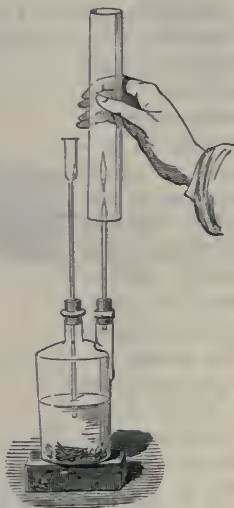


Fig. 15.

Ajoutons que l'hydrogénium, ou hydrogène condensé dans le palladium, paraît se distinguer par ses propriétés chimiques de l'hydrogène gazeux (Graham). Il s'unit, dans l'obscurité, à la température ordinaire au chlore et à l'iode ; cette union directe étant impossible entre l'hydrogène ordinaire et l'iode et ne s'effectuant entre ce même gaz et le chlore que sous l'influence de la lumière, à la température ordinaire. Dans l'état où il est associé au palladium, l'hydrogène paraît donc constituer une modification plus active de l'hydrogène tel que nous le connaissons à l'état gazeux.

OXYGÈNE

Densité rapportée à l'air..	1,1056
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol. O, 1 vol. H pesant 1)	16
Poids de l'atome O (poids de 1 volume)..	16
Poids de la molécule OO (poids de 2 volumes).	32

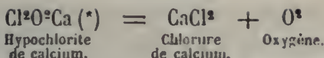
Découvert par Priestley en 1774.

Expérience. Dans le tube *a* (*fig*. 16) se trouve une solution concentrée de cette poudre blanche, désinfectante, qui est connue sous le nom de chlorure de chaux; j'y introduis une petite quantité de peroxyde de cobalt, combinaison d'oxygène et du métal cobalt, puis je chauffe légèrement. Une vive effervescence se déclare aussitôt, et, si je plonge dans la partie supérieure du tube une allumette que je viens de souffler, mais qui présente encore un point rouge, je constate qu'elle se rallume immédiatement et qu'elle brûle avec un vif éclat. Cet effet est dû à un gaz qui s'est dégagé et qui, selon l'expression de Lavoisier, est éminemment propre à entretenir la combustion.



Fig. 16.

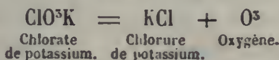
C'est le gaz auquel ce grand maître a donné le nom d'oxygène. Il se dégage par une réaction très-simple. Sous l'influence du peroxyde de cobalt, l'hypochlorite de calcium qui est contenu dans le chlorure de chaux se convertit en chlorure de calcium et en oxigène.



$$Cl^2O^2Ca\,(^*) = CaCl^2 + O^2$$

Hypochlorite de calcium. — Chlorure de calcium. — Oxygène.

Préparation. — Pour préparer de grandes quantités d'oxygène, on peut employer un procédé analogue au précédent. On chauffe du chlorate de potassium; il se convertit en chlorure et laisse dégager tout son oxygène. Pour faciliter cette décomposition, on peut ajouter au chlorate une petite quantité de peroxyde de manganèse ou d'oxyde de cuivre, dont le rôle, analogue à celui du peroxyde de cobalt dans l'expérience précédente, n'est pas encore complétement éclairci. La décomposition du chlorate est complète si la température est assez élevée; elle est exprimée par l'équation suivante :



$$ClO^3K = KCl + O^3$$

Chlorate de potassium. — Chlorure de potassium. — Oxygène.

On place le chlorate dans une cornue de verre, de manière à la remplir jusqu'au tiers environ; au bec de la cornue on ajoute un tube abducteur qui plonge sous la cuve à eau ou sous la cuve à

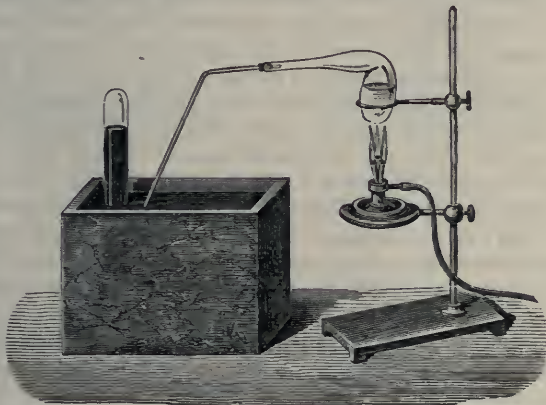


Fig. 17.

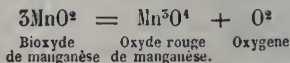
mercure (*fig.* 17). On chauffe ensuite la cornue à l'aide d'un fourneau ou d'une lampe à gaz. Le chlorate fond et abandonne bientôt de l'oxygène, qui se dégage avec effervescence. A la fin de l'opéra-

(*) Cl^2O,CaO.

tion, on active le feu pour décomposer en chlorure de potassium et en oxygène une certaine quantité de perchlorate formé par la fixation d'une portion de l'oxygène sur le chlorate.

Pour remplir d'oxygène les gazomètres qui sont en usage dans les laboratoires, on chauffe dans des cornues de grès vernissé un mélange de chlorate de potassium et d'oxyde de cuivre.

On peut aussi chauffer à une forte chaleur rouge du peroxyde de manganèse ; il perd par la chaleur le tiers de l'oxygène qu'il renferme et se convertit en oxyde rouge de manganèse.



$$3MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2$$

Bioxyde de manganèse — Oxyde rouge de manganèse. — Oxygene

Récemment M. Tessié du Mottay est parvenu à fabriquer l'oxygène à bas prix. Son procédé repose sur la formation de manganate de sodium par l'action de l'air sur un mélange chauffé de peroxyde de manganèse et de soude et sur la décomposition de ce manganate, vers 450°, sous l'influence de la vapeur d'eau, décomposition qui a pour effet de remettre en liberté l'oxygène que le peroxyde de manganèse avait absorbé pour former le manganate de sodium et de régénérer la soude.

Propriétés physiques. — L'oxigène est un gaz incolore sans odeur et sans saveur ; il est un peu plus lourd que l'air ; sa densité = 1,1056. Si un volume d'hydrogène pèse 1, le même volume d'oxygène, mesuré dans les mêmes conditions de température et de pression, pèse 16. C'est ce qu'on exprime en disant que la densité de l'oxygène, rapportée à celle de l'hydrogène, est égale à 16. Un litre d'oxigène pèse $1^{gr},437$ à 0° et sous la pression normale.

Ce gaz a été rangé, jusque dans ces derniers temps, au nombre des gaz permanents. En le comprimant à 300 atmosphères, à une température de — 29° et en le soumettant ensuite à une détente subite, M. Cailletet l'a condensé sous forme de brouillard. M. Raoul Pictet l'a obtenu sous forme liquide en le soumettant à une pression de 300 atmosphères et à un froid de 140° au-dessous de 0°. Il lui attribue une densité voisine de celle de l'eau.

L'oxygène est très-peu soluble dans l'eau. Un litre de ce liquide en dissout $0^{lit},041$ ou 41^{cc} à 0°, $0^{lit},032$ ou 32^{cc} à 10°, $0^{lit},028$ ou 28^{cc} à 20°. Les fractions 0,041, 0,032, 0,028 représentent *les coefficients de solubilité* de l'oxygène dans l'eau aux températures de 0°, de 10°, de 20°.

Propriétés chimiques. — L'oxygène peut se combiner directement avec la plupart des corps simples, et cette combinaison

s'accomplit souvent avec une telle énergie, qu'il en résulte un vif dégagement de chaleur lumineuse : elle donne lieu à un phénomène de combustion.

Expériences. Dans un ballon rempli d'oxygène (*fig.* 18), je plonge un cône de charbon dont la pointe est rougie au feu, et je vois aussitôt la combustion s'accomplir avec un éclat inaccoutumé. L'oxygène, en se combinant avec le charbon, forme un gaz incolore qui est l'acide carbonique.

Pareillement, le soufre, le phosphore brûlent vivement dans l'oxygène, en donnant naissance, le premier, à un gaz incolore et irritant, l'acide sulfureux anhydre, le second à des fumées épaisses, qui se condensent en flocons blancs d'acide phosphorique anhydre.

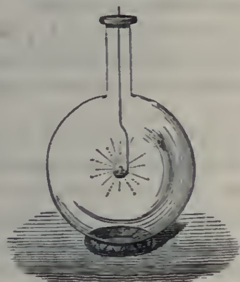


Fig. 18.



Fig. 19.

Au bout d'un ressort de montre allongé en spirale se trouve fixé un morceau d'amadou que j'allume ; je plonge ensuite rapidement la spirale dans une cloche remplie d'oxygène et reposant sur une assiette couverte d'eau (*fig.* 19). L'amadou brûle énergiquement et porte au rouge le bout de la spirale ; alors commence la combustion du fer lui-même, brillant phénomène qui est accompagné d'un dégagement de chaleur si intense, que l'oxyde de fer formé fond, tombe en gouttes incandescentes qui s'implantent dans l'épaisseur de l'assiette, même après avoir traversé une couche d'eau.

On effectue de même la combustion du métal magnésium ; elle s'accomplit avec un éclat éblouissant et donne lieu à la formation d'une poudre blanche qui est la magnésie ou oxyde de magnésium.

Les expériences précédentes offrent des exemples de *combustions vives*. On y voit des corps solides, tels que le charbon, le fer, le

magnésium, devenir incandescents : c'est le phénomène du feu. On y voit aussi des vapeurs, comme celles du phosphore ou du soufre, devenir lumineuses par le fait de leur combinaison avec l'oxygène : c'est le phénomène de la flamme.

Mais le feu et la flamme n'éclatent pas nécessairement lorsqu'un corps se combine avec l'oxygène. Il est vrai que ces combinaisons sont toujours accompagnées d'une production de chaleur; mais souvent cette chaleur n'est point lumineuse, quelquefois même elle est insensible à nos organes.

Ainsi le fer, dont la combinaison avec l'oxygène, au rouge, donne lieu à un brillant phénomène de combustion, peut s'unir avec ce gaz à la température ordinaire, sous l'influence de l'humidité. Il se forme ainsi un oxyde de fer hydraté, qui constitue la rouille.

Mais cette oxydation du fer, qui s'accomplit lentement, produit un faible dégagement de chaleur, et cette chaleur se dissipe immédiatement. De tels phénomènes d'oxydation sont désignés sous le nom de *combustions lentes*.

Le terme combustion serait donc synonyme d'oxydation si nous ne savions, d'un autre côté, que toutes les combinaisons chimiques donnent lieu à une production de chaleur. Que l'on projette du cuivre dans du soufre en ébullition, il se produira une vive incandescence due à la combinaison des deux corps. De même l'antimoine et l'arsenic projetés, en poudre fine, dans une atmosphère de chlore, s'unissent à ce dernier, en donnant lieu à une brillante combustion. On voit que, dans ces cas, la production de chaleur lumineuse est l'effet et le témoin d'une combinaison énergique, mais non pas d'une oxydation.

L'oxygène est un des éléments de l'air; c'est lui qui est la cause et l'agent de toutes les combustions, de toutes les oxydations qui s'accomplissent au sein de l'atmosphère, dans ces phénomènes, c'est lui qui se fixe sur le corps qui brûle, de telle sorte que le produit de la combustion renferme toute la matière pondérable du corps combustible et toute la matière pondérable de l'oxygène (p. 5). Ceci est une des vérités fondamentales de la chimie, et, pour la découvrir, il n'a fallu rien moins que les travaux d'un siècle et demi. La gloire de cette découverte appartient à Lavoisier.

Ses travaux sur la combustion lui ont révélé la vraie nature du phénomène de la respiration. La respiration des animaux est une combustion lente, source de la chaleur animale. Elle donne naissance à du gaz carbonique, à de l'eau, produits de l'oxydation complète que

subissent dans l'économie les matières organiques devenues impropres à la vie, et qui renferment toutes du charbon et de l'hydrogène.

La production du gaz carbonique par le fait de la respiration est facile à constater. Que l'on dirige, à l'aide d'un tube introduit dans la bouche, l'air provenant d'une expiration dans de l'eau de chaux, on verra bientôt celle-ci se troubler par suite de la formation du carbonate de chaux insoluble.

OZONE OU PEROXYDE D'OXYGÈNE.

OO^2

Découvert par Schönbein en 1840.

On sait que les décharges répétées d'une bonne machine électrique développent une odeur particulière. Elle est due à la production d'un corps que Schönbein a nommé ozone (de ὄζω, je sens).

Expérience. On mêle dans un mortier du permanganate de potassium avec du bioxyde de baryum, et après l'avoir introduit dans un ballon, on arrose ce mélange avec de l'acide sulfurique. On perçoit immédiatement l'odeur caractéristique de l'ozone, et si l'on plonge dans le col du ballon un papier humide, imprégné d'amidon et d'iodure de potassium (*), on voit le papier bleuir immédiatement. Cet effet est dû à l'ozone qui se dégage.

Ce corps remarquable se forme, en outre, dans les circonstances suivantes :

1° *Par le passage d'étincelles électriques à travers l'oxygène.* Il suffit de faire passer ces étincelles à travers de l'oxygène contenu dans un tube au-dessus d'une solution d'amidon ioduré, pour voir apparaitre la coloration bleue (*fig.* 20).

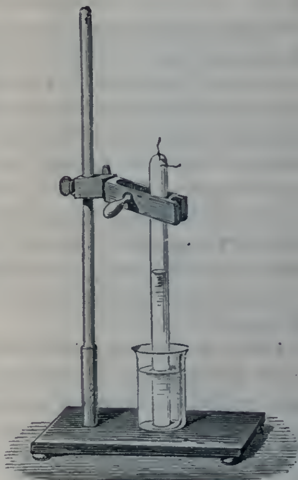
On a remarqué qu'il se produit une plus grande quantité d'ozone lorsque le passage de l'électricité à travers l'oxygène s'effectue, non pas par des étincelles, mais sans lumière, par des décharges obscures (Andrews et Tait, de Babo). L'oxygène sec et pur peut se convertir en ozone dans ces circonstances. Mais, en général, cette conversion ne s'accomplit que partiellement, l'ozone formé demeurant mêlé à

(*) On nomme un tel papier ozonoscopique. Il bleuit par l'action qu'exerce sur l'amidon l'iode mis en liberté par l'ozone. D'après M. Houzeau, il est préférable de se servir d'un papier de tournesol rouge vineux très-sensible, dont la moitié est imprégnée d'iodure de potassium. L'ozone fait bleuir cette dernière moitié, car en décomposant l'iodure de potassium, il met de la potasse en liberté et celle-ci bleuit le papier rougi. Dans ces conditions, l'autre moitié ne change pas de couleur, tandis qu'elle passerait au rouge vif sous l'influence de vapeurs acides, et au bleu sous l'influence de l'ammoniaque.

un grand excès d'oxygène. Une contraction se produit au momen où l'oxygène se transforme en ozone. Ces expériences prouvent que l'ozone est de l'oxygène condensé (Andrews et Tait, de Babo, Soret).

MM. Hautefeuille et Chappuis ont montré récemment qu'on augmente notablement la proportion d'ozone, par l'action des effluves électriques sur l'oxygène, en refroidissant ce dernier. A — 23°, sous la pression de 760°, la proportion d'ozone peut atteindre 0,214 pour 1 partie d'oxygène.

2° *Par l'électrolyse de l'eau.* Lorsqu'on décompose par le courant de la pile de l'eau acidulée, l'oxygène dégagé autour du pôle positif renferme de petites quantités d'ozone. La formation de ce corps est favorisée lorsqu'on ajoute à l'eau une quantité assez notable d'acide sulfurique ou d'acide chromique.


Fig. 20.

3° *Dans les oxydations lentes.* Qu'on introduise dans un grand flacon de l'eau et quelques bâtons de phosphore, de manière que ceux-ci dépassent le niveau du liquide, et qu'on agite le tout de temps en temps bientôt l'atmosphère du flacon sera chargée d'une petite quantité d'ozone.

D'après Schönbein, qui a observé ces faits, l'ozone se produit dans toutes les oxydations lentes. Ainsi, lorsqu'on abandonne l'essence de térébenthine à l'air, sous l'influence de la lumière solaire, elle s'oxyde lentement, en se résinifiant, et se charge en même temps d'une petite quantité d'ozone qu'elle dissout.

4° *Par la décomposition du bioxyde de baryum par l'acide sulfurique.* Cette décomposition donne naissance à du sulfate de baryum et à de l'oxygène chargé d'une petite quantité d'ozone (Houzeau).



$$SO^4H^2 + BaO^2 = SO^4Ba + H^2O + O$$

Il convient d'introduire le bioxyde de baryum par petites por-

tions dans l'acide sulfurique contenu dans un ballon dont le col est fermé par un bouchon de verre percé d'un trou rodé dans lequel s'engage l'extrémité du tube de dégagement.

Propriétés de l'ozone. — L'ozone est doué d'une odeur intense particulière. MM. Hautefeuille et Chappuis l'ont liquéfié en le comprimant fortement dans l'appareil de Cailletet, et en soumettant le gaz comprimé à la détente brusque. Liquide il est bleu d'azur ; il présente la même teinte lorsqu'il est fortement comprimé, et il possède une teinte d'autant plus foncée qu'il est refroidi davantage ou soumis à une plus forte pression. Une température de 290° le convertit en oxygène ordinaire, dont le volume est supérieur à celui de l'ozone. Ce corps est donc de l'oxygène condensé.

L'ozone est un oxydant extrêmement énergique. Il oxyde même des corps qui possèdent une faible affinité pour l'oxygène. En présence d'un alcali, il se fixe sur l'azote et le convertit en acide azotique, qui s'unit à l'alcali.

Il oxyde l'argent à la température ordinaire et le convertit en bioxyde Ag^2O^2. Il décompose immédiatement l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté. Il est insoluble dans l'eau ; il se dissout intégralement dans l'essence de térébenthine ou de cannelle, qu'il oxyde lentement. Il détruit, en les oxydant, une foule de matières organiques. Dans la plupart de ces oxydations, un tiers seulement de l'oxygène contenu dans l'ozone se montre actif, les deux autres tiers deviennent libres, sous forme d'oxygène ordinaire ; de telle sorte que le volume de celui-ci est égal au volume occupé primitivement par l'ozone. On en conclut que 3 volumes d'oxygène sont condensés en 2 volumes par l'effet de leur conversion en ozone, et si l'oxygène ordinaire est de l'oxyde d'oxygène OO, l'ozone apparaît comme du peroxyde d'oxygène OO^2 (Odling).

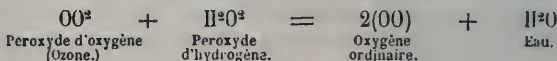

$OO = 2$ volumes d'oxygène


$OO^2 = 2$ volumes d'ozone.

Cette conclusion de M. Odling, concernant la nature de l'ozone, a été vérifiée par la détermination de la densité de ce corps. M. Soret a établi que lorsqu'on absorbe de l'ozone, délayé dans l'oxygène, par l'essence de térébenthine ou par l'essence de cannelle, on observe une diminution de volume sensiblement double de l'augmentation de volume que l'on obtient en traitant le même gaz par la chaleur. Il en conclut naturellement que la densité de l'ozone est une fois et

demie celle de l'oxygène, soit 1,658. Ce chiffre a été contrôlé par de expériences directes sur la vitesse de diffusion de l'ozone (voy. p. 47) On sait, par les recherches de Graham, que lorsque la diffusio s'opère par une ouverture libre sans interposition d'un diaphragme la vitesse de diffusion est exactement en raison inverse de la racin carrée de la densité des gaz. Or M. Soret a démontré que la vitess de diffusion de l'ozone est notablement plus grande que celle d chlore et très-voisine de celle de l'acide carbonique, mais un pe plus faible. Il en résulte que sa densité est moins grande que celle d chlore et sensiblement égale à celle de l'acide carbonique (1,525) mais un peu plus forte, ce qui confirme le nombre 1,658.

Une dernière propriété importante de l'ozone est sa réductio par l'eau oxygénée. Il en résulte de l'oxygène ordinaire et de l'eau



$$OO^2 + H^2O^2 = 2(OO) + H^2O$$

Peroxyde d'oxygène (Ozone.)		Peroxyde d'hydrogène.		Oxygène ordinaire.		Eau.

AIR ATMOSPHÉRIQUE

L'air est un mélange d'oxygène et d'azote. Il renferme, en outre quelques traces de gaz carbonique et des quantités variables d vapeur d'eau.

Sa composition a été établie par Lavoisier dans une expérienc demeurée célèbre

Ayant chauffé du mercure pendant plusieurs jours dans un atmosphère limitée d'air, à une température voisine du point d'ébul lition, il a vu se former une poussière rouge, combinaison d'oxygèn et de mercure. L'expérience terminée, il a constaté que le volum d'air avait diminué d'un sixième environ. Après avoir recueilli ave soin l'oxyde formé, il l'a introduit dans une petite cornue et l'a chauffé au rouge. Il a recueilli ainsi un gaz « éminemment propr à entretenir la combustion et la respiration, » et dont le volume étai égal sensiblement à celui du gaz disparu. Ce nouveau gaz, il l'a nommé oxygène. Il l'a mêlé au résidu impropre à la combustion e irrespirable, et a reconstitué ainsi l'air atmosphérique. La composition de ce dernier se trouvait donc établie et par l'analyse et par l synthèse. Et combien cette expérience était plus démonstrative que celle entreprise par Scheele à la même époque! Le grand chimist

suédois s'était contenté d'absorber l'oxygène de l'air par des sulfures alcalins. L'azote était resté comme résidu ; mais l'oxygène fixé sur le sulfure ne pouvait plus en être séparé.

Au reste, ni l'une ni l'autre méthode ne pouvait donner les proportions exactes suivant lesquelles l'oxygène est mêlé à l'azote dans l'air. Ces proportions ont été déduites des expériences suivantes :

Expériences. 1° Dans une petite cloche courbe remplie de mercure et placée sur la cuve, je fais passer 100 volumes d'air (*fig.* 20). J'y introduis ensuite un petit morceau de phosphore, que je chauffe à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Il s'enflamme et consomme, en brûlant, tout l'oxygène des 100 volumes d'air. L'opération est terminée lorsque la lueur produite par la combustion de la vapeur de phosphore s'est propagée jusqu'au sommet de la colonne de mercure. En mesurant le résidu gazeux, je le trouve réduit à 79 volumes environ. C'est de l'azote.



Fig. 22.

2° L'absorption de l'oxygène par le phosphore peut s'effectuer à froid, si l'on introduit un long bâton de cette substance dans un volume déterminé d'air, renfermé dans une petite éprouvette graduée. L'expérience dure quelques heures et donne le même résultat que la précédente.

3° Je mesure, sur la cuve à mercure, dans un tube gradué, 100 volumes d'air. J'y fais passer d'abord une solution concentrée de potasse, puis de l'acide pyrogallique, substance blanche, cristalline, employée en photographie ; puis j'agite vivement le tout en bouchant l'extrémité du tube avec le pouce.

La solution alcaline noircit immédiatement par suite de la destruction de l'acide pyrogallique. Tout l'oxygène est rapidement absorbé, et lorsque je débouche le tube, sous le mercure, je constate une absorption : les 100 volumes d'air se trouvent réduits à 79 volumes environ.

4° Mais voici une expérience qui est susceptible d'une plus grande exactitude :

Le tube E (*fig.* 21) est un eudiomètre de Bunsen ; il est long de

60 centimètres, sur une largeur de 2 centimètres. Deux fils de platine traversent la partie supérieure et sont scellés hermétiquement dans l'épaisseur du tube. Ils se terminent extérieurement par un œillet et se recourbent à l'intérieur, s'appliquant sur le verre et longeant la voûte de manière à laisser entre leurs extrémités un intervalle de 1 centimètre. Le tube porte une division en millimètres, et l'on connait la capacité de chaque division. Il est rempli de mercure et renversé sur une petite cuve. J'y introduis 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène. Mettant un des œillets de platine en communication avec une source électrique et l'autre avec le sol, je fais passer dans le mélange une étincelle (*fig.* 24). Une lueur y éclate : tout l'oxygène des 100 volumes d'air s'est combiné avec de l'hydrogène pour former de l'eau. Il en résulte un vide qui est remplacé par du mercure, et au lieu de 200 volumes de gaz introduits dans l'eudiomètre, je n'y trouve plus, toutes corrections faites, que 137,21 volumes d'un mélange d'azote et d'hydrogène.

62,79 volumes ont donc disparu pour former de l'eau. Cette eau renferme tout l'oxygène contenu dans les 100 vo-

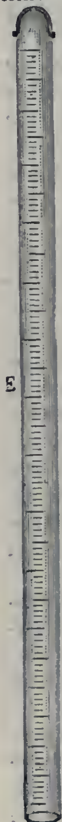


Fig. 23

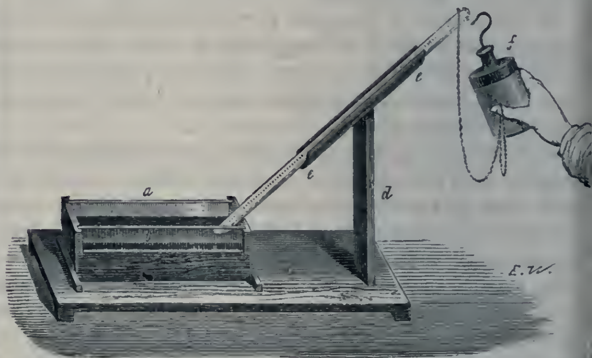


Fig. 24.

lumes d'air ; et comme chaque volume de cet oxygène a dû brûler 2 volumes d'hydrogène, il en résulte que les 62,79 volumes disparus renfermaient 20,93 volumes d'oxygène pour 41,86 volumes d'hydrogène.

Les 100 volumes d'air introduits dans l'eudiomètre renfermaient donc

20,93 vol. d'oxygène.
79,07 d'azote.

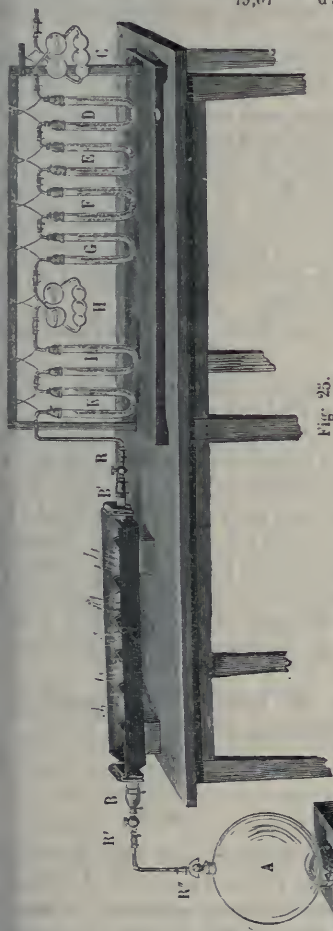


Fig. 25.

Telle est la composition de l'air en volumes. Comme l'azote est plus léger que l'oxygène, il en résulte que ces rapports volumétriques n'expriment pas la composition de l'air en poids. Celle-ci a été déterminée avec beaucoup d'exactitude par MM. Dumas et Boussingault, à l'aide de la méthode suivante :

Un ballon A, d'une capacité de 15 à 20 litres, muni d'une armature en cuivre traversée par un robinet R″ et pouvant se visser sur la machine pneumatique, est mis en communication avec un tube de verre peu fusible BB′, muni de deux robinets R et R′ et rempli de cuivre métallique. Le ballon et le tube sont vides d'air et leur poids a été déterminé avec soin.

Le tube rempli de cuivre est placé sur une grille à combustion. Par son extrémité B′, il est mis en communication avec les tubes K, I, H, G, F, E, D, C. Le tube à boules C renferme une solution de potasse caustique; les tubes D et E sont remplis de pierre ponce imprégnée de potasse caustique, et les suivants F, G de fragments de potasse; le tube à boule H renferme

de l'acide sulfurique, et les derniers tubes I, K sont remplis d
pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique. La potasse sert à purge
l'air de la petite quantité d'acide carbonique qu'il renferme; l'acid
sulfurique le prive de son humidité.

Les choses étant ainsi disposées, on chauffe au rouge le tube rem
pli de cuivre, les robinets étant ouverts, puis on ouvre le robine
du ballon. Aussitôt l'air s'y précipite, mais il ne peut y arriver qu'a
près avoir traversé la série de tubes où il laisse l'acide carboniqu
et la vapeur d'eau, et le tube rempli de cuivre incandescent où i
se dépouille de son oxygène. C'est donc de l'azote pur qui entr
dans le ballon. L'expérience est terminée lorsque la tension du ga
contenu dans celui-ci fait équilibre à la pression atmosphérique
On ferme alors le robinet R″. On laisse refroidir le tube et on l
pèse, ainsi que le ballon rempli d'azote.

L'augmentation de poids du ballon donne le poids de l'azote qu
y est entré.

L'augmentation du poids du tube (qui avait été pesé vide d'air)
indique le poids de l'oxygène qui s'est fixé sur le cuivre, plus l
poids de l'azote restant dans le tube à la fin de l'expérience. O
détermine le poids de cet azote en faisant le vide dans le tube et e
le pesant une troisième fois. La différence entre la seconde et l
troisième pesées indique le poids de l'azote restant dans le tube
la fin de l'expérience. Ce poids, ajouté à celui de l'azote conten
dans le ballon, constitue le poids total de l'azote de l'air analysé

Le poids de l'oxygène est donné par la différence du poids d
tube vide d'air et rempli de cuivre oxydé (troisième pesée) et d
poids du tube vide d'air et rempli de cuivre métallique (premièr
pesée).

En employant cette méthode, MM. Dumas et Boussingault on
trouvé que 100 parties d'air renferment, en poids :

Oxygène.	23,13
Azote.	76,87
	100,00

Ces deux gaz sont simplement mélangés dans l'air : ils ne s'
trouvent pas à l'état de combinaison ; et les proportions de ce mé-
lange sont les mêmes partout, sauf de légères variations. Au som-
met des plus hautes montagnes, au centre des continents, au-dessu
de l'immense étendue des mers, l'air se montre, à peu de chose prè

également riche en oxygène. En discutant un grand nombre d'analyses, M. Regnault a établi que la proportion d'oxygène ne varie généralement que de 20,9 à 21,0; seul, l'air recueilli en pleine mer, près de la surface de l'eau, a présenté une quantité d'oxygène un peu moindre (20,6), circonstance qu'on peut attribuer à l'action dissolvante de l'eau.

L'azote et l'oxygène constituent les éléments les plus abondants de l'air ; parmi les substances qu'il renferme en proportion minime, il faut noter principalement le gaz carbonique et la vapeur d'eau.

Gaz carbonique et vapeur d'eau de l'air. — Qu'on verse de l'eau de chaux dans un vase plat et qu'on l'abandonne à l'air. Au bout de quelques heures, sa surface sera recouverte d'une pellicule blanche formée par de petits cristaux de carbonate de chaux.

Cette expérience démontre la présence du gaz carbonique dans l'air. Quant à la vapeur d'eau, on peut la condenser en exposant à l'air un vase de verre dans lequel on introduit un mélange de glace et de sel marin. Les parois extérieures du vase se revêtiront bientôt d'une couche blanche de givre, résultant de la solidification de l'eau qui s'est précipitée sur la surface refroidie du verre.

Veut-on doser les quantités exactes de gaz carbonique et de vapeur d'eau contenue dans l'air, on peut aspirer celui-ci dans une série de tubes remplis de ponce sulfurique et de potasse caustique. L'aspiration se fait au moyen d'un flacon ou d'un vase de fer-blanc V (*fig.* 26) rempli d'eau. En laissant s'écouler l'eau, on force l'air à traverser les tubes F, E, remplis de ponce sulfurique ; puis les tubes D, C remplis de ponce imprégnée de potasse caustique, enfin le tube B, qui renferme de la ponce sulfurique. Ces tubes augmentent de poids en condensant la vapeur d'eau d'une part, l'acide carbonique de l'autre. La différence de poids des tubes F, E, avant l'expérience, donne la proportion d'eau condensée; la différence de poids des tubes D, C, B donne la proportion d'acide carbonique. Quant au volume d'air, il est égal à celui de l'eau écoulée.

De Saussure avait admis que la proportion d'acide carbonique dans l'air varie entre 4 et 6 dix-millièmes. Ces chiffres sont trop élevés. D'après M. Reiset, qui a fait sur ce sujet des expériences nombreuses et exactes, cette proportion varie entre 2,8 et 3 dix-millièmes. Les maxima sont obtenus par les temps de brouillard et de brumes. Les minima correspondent à des jours sans nuages.

Quelles sont les sources de ce gaz carbonique? Dans certaines

régions, les fissures de la terre en laissent échapper des torrents ; les volcans en vomissent des quantités immenses ; certaines eaux en sont sursaturées et le laissent dégager en abondance, lorsqu'elles viennent sourdre à la surface de la terre. Mais la plus grande partie est le produit des phénomènes de combustion qui s'accomplissent à la surface du sol. Et parmi ces phénomènes, il faut compter la respiration, qui est une combustion lente.

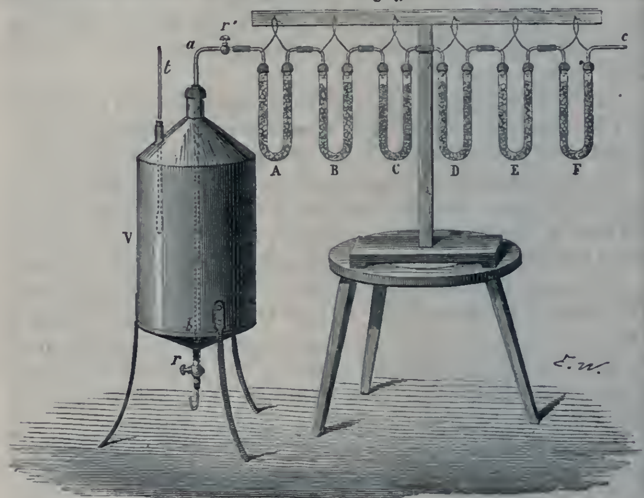


Fig. 26.

Expérience. A l'aide d'un tube de verre *a* (*fig*. 27), je souffle de l'air provenant d'une expiration à travers de l'eau de chaux ; on voit celle-ci se troubler par suite de la formation du carbonate de chaux. L'acide carbonique ainsi fixé sur la chaux provient de la respiration, et c'est là une source abondante de ce gaz.

Le gaz carbonique s'accumule-t-il indéfiniment dans l'atmosphère? Non. Rejeté par les animaux, il sert à la respiration des plantes. Les parties vertes des végétaux possèdent, en effet, la propriété de décomposer le gaz carbonique, sous l'influence de la radiation solaire. Le carbone est fixé et sert à l'élaboration de la matière organique. L'oxygène est rejeté, sinon en totalité, du moins en partie.

Cette vérité importante est une des plus belles conquêtes de la science au siècle dernier. On la doit aux efforts successifs de Priestley, de Bonnet, d'Ingenhouz, de Sennebier, de Théodore de Saussure.



Fig. 27.

Indépendamment du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, l'air renferme d'autres matières qui y sont mélangées ou suspendues en très-petite quantité. Parmi ces matériaux, nous signalerons :

1° Des traces d'ammoniaque, ou plutôt de carbonate d'ammoniaque. Elles sont condensées par l'eau de pluie, et jouent un rôle important dans la végétation.

2° Une trace d'un hydrogène carboné (Boussingault), et, d'après M. Müntz, une trace d'alcool.

3° Une petite quantité d'acide azotique sous forme d'azotate d'ammoniaque. On suppose que l'acide azotique se forme dans l'air par l'union directe de l'azote avec l'oxygène, sous l'influence de l'électricité atmosphérique. M. Schönbein admet que l'air renferme des traces d'azotite d'ammoniaque $AzO^3.AzH^4$.

4° Un corps qui possède la propriété de bleuir le papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium. On admet, non sans raison, que ce corps est de l'ozone. A la vérité, le phénomène dont il s'agit pourrait être dû à la présence dans l'air de traces de vapeurs nitreuses ou de chlore. Mais, d'après une expérience récente de M. Andrews, cette conclusion est inadmissible. Ce chimiste a démontré que l'air chargé du principe qui décompose l'iodure de potassium perd cette propriété lorsqu'il est porté à une température élevée. Ce fait s'explique s'il renferme de l'ozone destructible par la chaleur ; il ne s'expliquerait pas s'il renfermait du chlore ou des vapeurs nitreuses. Au reste, l'air ne contient que des quantités très-minimes d'ozone et qui varient suivant diverses conditions : il en

est souvent exempt. On en apprécie approximativement les proportions relatives par l'intensité plus ou moins grande de la coloration bleue que l'air chargé d'ozone communique au papier ozonoscopique.

5° Une trace de peroxyde d'hydrogène.

6° Des corpuscules solides suspendus dans l'air et entraînés au loin par les vents. Dans un air parfaitement calme, ces corpuscules se déposent, formant une poussière dont la composition est très-variable. Elle renferme des germes de divers végétaux et animaux microscopiques, et particulièrement les germes des microbes, qui déterminent les fermentations et les putréfactions (Pasteur).

EAU

H^2O

Densité de vapeur rapportée à l'air.	0.623
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène (*) (poids de 1 volume).	9
Poids de la molécule (**) (poids de 2 volumes) . . . . =	18

Composition fixée par Lavoisier en 1785.

L'eau résulte de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène.

Cette combinaison a lieu dans le rapport exact de 2 volumes du premier gaz à 1 volume du second. Les expériences suivantes démontrent qu'il en est ainsi.

1° *Analyse de l'eau par la pile.* On place de l'eau légèrement acidulée dans le vase C (*fig.* 28), dans lequel s'élèvent deux fils de platine. Ces fils, scellés hermétiquement dans l'épaisseur des parois du vase, se terminent en dehors par des bouts libres. On met ceux-ci en communication avec les pôles d'une pile voltaïque. Le courant passant alors au travers du liquide acidulé décompose l'eau (***), et des bulles se forment et s'élèvent rapidement autour des deux

(*) Le poids de la molécule ou le poids moléculaire exprime le poids de 2 volumes de vapeur, si l'on représente par 1 le poids d'un volume d'hydrogène (page 29).

(**) La densité de la vapeur d'eau rapportée à celle de l'hydrogène est égale à 9 : cela veut dire que si l'on représente par 1 le poids de 1 volume d'hydrogène, le poids d'un volume de vapeur d'eau est exprimé par 9; en d'autres termes, que la vapeur d'eau est 9 fois plus dense que l'hydrogène dans les mêmes conditions de température et de pression.

(***) C'est l'acide sulfurique hydraté qui est décomposé dans cette condition; SO^4H^2 se dédouble en H^2, qui devient libre au pôle négatif, et en SO^4, qui se rend au pôle positif et s'y dédouble en $SO^3 + O$. O se dégage et SO^3 s'hydrate de nouveau pour former de l'acide sulfurique : $SO^3 + H^2O = SO^4H^2$. En définitive l'action électrolytique se borne donc à l'eau d'hydratation de l'acide sulfurique qui est seule décomposée.

fils de platine, qui sont les pôles. Si l'on renverse sur ces deux fils des éprouvettes remplies d'eau, le gaz s'y rassemble, et l'on verra bientôt que le volume du gaz dégagé autour du pôle négatif est sensiblement double de celui qui est dégagé autour du pôle positif. — Le premier gaz est de l'hydrogène, le second de l'oxygène, et le rapport dans lequel ces gaz sont mis en liberté serait exactement celui de 2 à 1, si une petite quantité d'oxygène ne restait dissoute dans l'eau acidulée, ou dans certaines circonstances, ne se portait sur l'eau, autour du pôle positif, pour former une trace d'eau oxygénée (*voy.* plus loin).

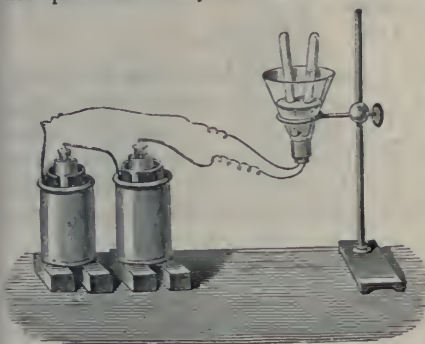


Fig. 28.

Cette expérience de la décomposition de l'eau par la pile a été faite, pour la première fois, en 1801, par deux physiciens anglais, Nicholson et Carlisle.

2° *Synthèse eudiométrique.* La composition de l'eau peut être établie par *synthèse*, c'est-à-dire par la combinaison des deux éléments, hydrogène et oxygène. L'expérience, qui se fait dans un eudiomètre, a déjà été décrite page 24. Elle démontre que les deux gaz se combinent dans le rapport exact de 2 volumes du premier et de 1 volume du second, et que ces 3 volumes de gaz se condensent en deux volumes de vapeur d'eau.

Les expériences qui viennent d'être indiquées établissent la composition de l'eau en volumes. Sa composition en poids peut en être déduite, si l'on suppose connues les densités de l'hydrogène et de l'oxygène. En effet, ce qu'il y a de pondérable dans 2 volumes d'hydrogène s'ajoutant à ce qu'il y a de pondérable dans 1 volume d'oxygène, on voit qu'il suffit d'ajouter deux fois le poids de 1 volume d'hydrogène au poids de 1 volume d'oxygène pour avoir le poids de 2 volumes de vapeur d'eau. Cela revient à dire que le rapport en poids, suivant lequel l'hydrogène s'unit à l'oxygène pour former l'eau,

est celui de la double densité de l'hydrogène (poids de deux volumes de H) à la densité de l'oxygène (poids de 1 volume de O). Ce rapport est

$$\frac{2 \times 0,0693}{1,1056} = \frac{0,1386}{1,1056} = \frac{1}{8}.$$

Il peut être déduit d'une manière plus simple encore de la comparaison des densités de l'hydrogène et de l'oxygène, cette dernière étant rapportée à celle de l'hydrogène prise pour unité. Si 1 volume d'hydrogène pèse 1, 1 volume d'oxygène pèse 16; le poids de 2 volumes d'hydrogène sera donc 2; celui de 1 volume d'oxygène étant 16, on voit que les deux gaz s'unissent, en poids, suivant le rapport de

$$\frac{2}{16} = \frac{1}{8}.$$

18 grammes d'eau renferment donc 16 grammes d'oxygène et 2 grammes d'hydrogène. Cette composition, que la comparaison des densités permet de fixer d'une manière approximative (en raison des difficultés que présente la pesée des gaz), a été établie de la manière la plus rigoureuse par M. Dumas, dans une expérience demeurée classique et que nous allons décrire.

3° *Synthèse de l'eau par la méthode des pesées.* — Pour déterminer la composition de l'eau par synthèse, il suffit de combiner, avec un poids rigoureusement connu d'oxygène, une quantité indéterminée d'hydrogène, et de peser exactement toute l'eau formée. Retranchant du poids de cette eau celui de l'oxygène qu'elle renferme, on trouve, par différence, celui de l'hydrogène.

Pour combiner l'hydrogène avec l'oxygène, il convient de faire réagir le premier gaz sur un corps oxydé qui puisse céder facilement son oxygène au gaz combustible. L'oxyde noir de cuivre, CuO, d'abord indiqué par Gay-Lussac et employé à cet usage par Berzelius et Dulong, présente ces conditions. Indécomposable par la chaleur seule, il est réduit facilement par l'hydrogène lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère de ce gaz. Pour le réduire, M. Dumas a employé l'appareil représenté figure 29.

Il a dégagé du gaz hydrogène en faisant réagir l'acide sulfurique, étendu d'eau, sur le zinc. Le gaz s'est purifié en traversant des tubes en U contenant, le premier des fragments de verre imprégnés d'acétate de plomb, le second des fragments de verre imprégnés de sulfate d'argent, le troisième de la pierre ponce imprégnée de potasse caustique. L'acétate de plomb décompose et retient l'hydrogène sulfuré.

Le sulfate d'argent décompose et retient l'hydrogène arsénié, avec formation d'arséniure d'argent : enfin, la potasse fixe une trace d'hydrogène carboné.

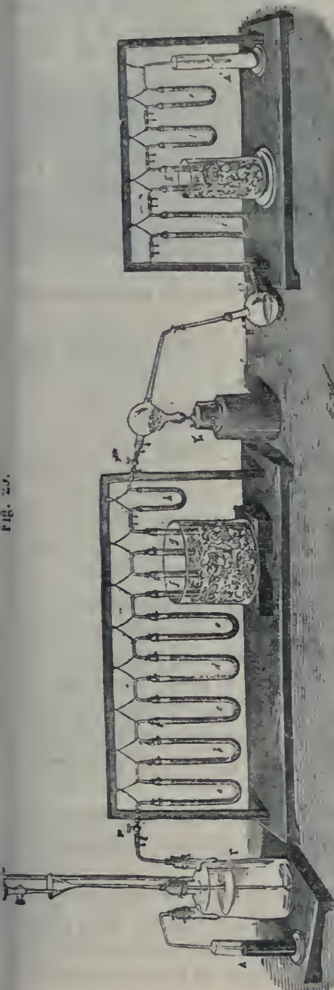


Fig. 23.

L'hydrogène ainsi purifié se dessèche en traversant d'autres tubes en U, renfermant les premiers du chlorure de calcium, les autres de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique. On refroidit ces derniers en les entourant de glace. Le gaz traverse, enfin, un dernier tube, plus petit, qui renferme de l'acide phosphorique anhydre. Son poids ne doit pas varier pendant toute la durée de l'expérience. On le nomme *tube témoin*.

Ainsi purifié et desséché, l'hydrogène arrive dans un ballon de verre vert qui renferme de l'oxyde cuivrique pur. Au préalable, le poids de ce ballon avec l'oxyde qu'il renferme a été déterminé avec soin. On a pesé de même le ballon récipient, ainsi que les tubes en U qui terminent l'appareil.

Dès que tout l'air de ce dernier a été expulsé par l'hydrogène, on chauffe le ballon. La réduction de l'oxyde s'accomplit. Il se forme de l'eau qui va se condenser, en grande partie, à l'état liquide, dans le ballon récipient. Une partie de cette eau est entraînée,

à l'état de vapeur, par l'excès de gaz hydrogène. Cette vapeur d'eau est retenue dans les tubes en U disposés à la suite du ballon récipient, et qui renferment du chlorure de calcium et de la ponce sulfurique. Lorsque la réduction est presque terminée, on laisse refroidir en continuant à faire passer le gaz hydrogène dans l'appareil; puis on déplace ce gaz par un courant d'air; enfin, on procède aux pesées.

Le poids du ballon a diminué de tout le poids de l'oxygène que l'oxyde de cuivre a cédé à l'hydrogène et qui se trouve maintenant contenu dans l'eau.

Le poids du ballon récipient et des appareils de condensation qui le suivent a augmenté de tout le poids de l'eau formée.

Retranchant de ce poids le poids de l'oxygène, on trouve celui de l'hydrogène.

A l'aide de cette méthode rigoureuse, M. Dumas a trouvé que 100 parties d'eau renferment, en poids :

Hydrogène..	11,11
Oxygène	88,89
	100,00

Ce rapport est exactement celui de :

Hydrogène..	1
Oxygène..	8
	9

Propriétés physiques. — A l'état de pureté, l'eau est sans saveur et sans odeur. Elle est limpide et incolore. Elle se présente sous trois états dans la nature. Pendant les froids de l'hiver elle est solide. La glace, la neige, le givre, le grésil, la grêle, telles sont les différentes formes qu'elle affecte dans cet état. La température à laquelle la glace fond est un des points de repère de l'échelle thermométrique. C'est à cette température que correspond le 0 de nos thermomètres.

La neige est formée par des agglomérations de petits cristaux. Ce sont des prismes hexagonaux étoilés qui présentent souvent les formes représentées dans la figure 30.

Au moment où elle se solidifie, l'eau se dilate et présente alors une densité inférieure à celle de l'eau liquide. La densité de la glace est égale à 0,93. De 0° à +4° l'eau se contracte, et son maximum de densité est situé à 4°. C'est cette densité qui est prise pour unité.

L'eau et la glace elle-même émettent continuellement des vapeurs invisibles qui se mêlent à l'air et s'y dissolvent en quelque sorte. Cette vaporisation est d'autant plus active que la température s'élève davantage.



Fig. 30.

On dit que l'air est saturé de vapeur à une température donnée lorsqu'il refuse d'en dissoudre une plus grande quantité à cette température. Dès que, dans ces conditions, la température s'abaisse, une portion de la vapeur se condense en gouttelettes très-fines, qui restent suspendues dans l'air sous forme de brouillard ou de vapeur visible.

L'eau entre en ébullition lorsque sa vapeur a acquis une tension suffisante pour vaincre la pression atmosphérique. C'est à la température de l'ébullition de l'eau, sous la pression de $0^m,76$, que correspond le degré 100 de l'échelle thermométrique centigrade.

Propriétés chimiques. — L'eau se décompose partiellement lorsqu'on la porte aux températures les plus élevées que nous puissions produire. En coulant du platine fondu dans un mortier en fonte contenant de l'eau, M. Grove a observé un dégagement de bulles formées d'un mélange détonant d'hydrogène et d'oxygène. D'après M. H. Sainte-Claire Deville, la vapeur d'eau éprouve une décomposition partielle, qu'il nomme *dissociation*, lorsqu'on l'expose à une température comprise entre 1100 et 1200°. Pour recueillir les gaz hydrogène et oxygène provenant de la vapeur décomposée, il est nécessaire de les séparer l'un de l'autre avant qu'ils aient atteint une partie de l'appareil où la température, moins élevée, leur permettrait de se combiner de nouveau. A cet effet, M. H. Deville dirige le courant de vapeur d'eau à travers un tube de terre poreux *a*, entouré d'un tube de porcelaine imperméable *b*, qu'il porte au rouge blanc dans un fourneau alimenté par des charbons très-denses. Dans l'es-

pace annulaire compris entre les deux tubes, il dirige un courant de gaz carbonique par le tube *c*. La vapeur d'eau dissociée par la chaleur fournit de l'hydrogène et de l'oxygène; mais ces deux gaz se sé-

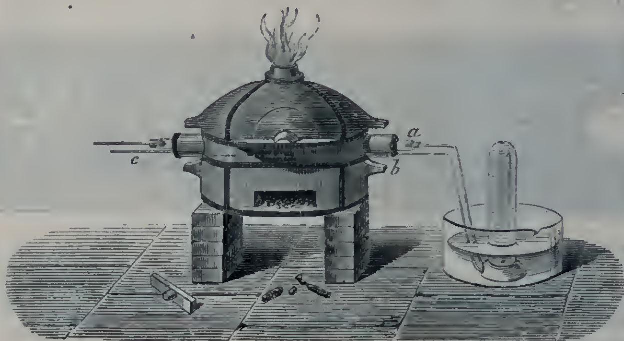


Fig. 31.

parent l'un de l'autre : l'hydrogène, plus diffusible (p. 47), traverse en plus grande quantité que l'oxygène le tube de terre poreux. Quant à l'oxygène, il se dégage par le tube intérieur, où est appelée aussi une portion de l'acide carbonique. Les gaz qui se dégagent par les deux tubes étant recueillis dans une éprouvette remplie de potasse caustique, l'acide carbonique est absorbé et il reste du gaz tonnant.

Le courant de la pile décompose l'eau (p. 68).

Elle est décomposée de même par un grand nombre de corps simples, métalloïdes ou métaux, qui s'emparent de l'un ou de l'autre de ses éléments. Ainsi le chlore la décompose à la chaleur rouge; il se porte sur l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et met l'oxygène en liberté. Un certain nombre de métaux, au contraire, décomposent l'eau en mettant l'hydrogène en liberté.

Nous savons que le fer décompose l'eau à la température rouge, en s'emparant de l'oxygène, et en dégageant de l'hydrogène; que le potassium, le sodium produisent cet effet à la température ordinaire (p. 45).

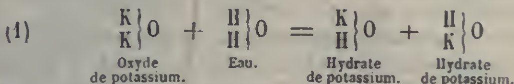
Un grand nombre de corps composés s'emparent des éléments de l'eau et sont décomposés par elle. Tels sont les chlorures de phosphore, d'antimoine. Dans ces réactions, que nous étudierons plus

tard, l'hydrogène de l'eau décomposée se porte sur le chlore, l'oxygène sur l'autre corps.

Nous avons déjà fait connaître l'action que l'eau exerce sur les acides anhydres ou anhydrides et sur les oxydes (p. 38). Elle s'y combine pour former des acides hydratés et des hydrates métalliques.

Quelques-unes de ces réactions méritent d'être exposées de nouveau. Il convient surtout de bien préciser le rôle de l'eau qui y prend part.

Lorsque l'oxyde de potassium anhydre s'hydrate pour former de la potasse caustique, cette réaction s'accomplit en vertu d'une double décomposition qu'on peut exprimer par l'équation suivante :



(1) $$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O$$

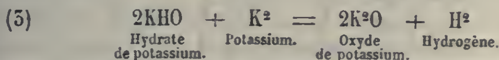
Oxyde de potassium. — Eau. — Hydrate de potassium. — Hydrate de potassium.

On le voit, l'oxyde de potassium et l'eau se convertissent tous deux en hydrate de potassium ou potasse caustique par l'échange de 1 atome de potassium contre 1 atome d'hydrogène. L'hydrate de potassium dérive, en quelque sorte, de l'eau par la substitution de 1 atome de potassium à 1 atome d'hydrogène. Et l'on sait que cette substitution s'effectue directement lorsque le potassium décompose l'eau.



(2) $$2H^2O + K^2 = 2KHO + H^2$$

Le potassium convertit donc l'eau en hydrate de potassium en lui faisant perdre la moitié de son hydrogène, et l'hydrate de potassium représente une sorte d'*eau potassée*. A son tour il peut perdre l'atome d'hydrogène qui lui reste : lorsqu'on le chauffe avec du potassium, cet hydrogène se dégage et il se forme de l'oxyde de potassium anhydre.

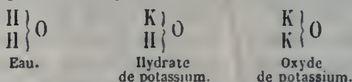


(3) $$2KHO + K^2 = 2K^2O + H^2$$

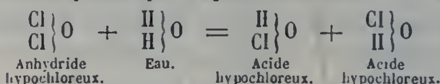
Hydrate de potassium. — Potassium. — Oxyde de potassium. — Hydrogène.

Il résulte de ce qui précède que, partant de l'eau, nous pouvons former de l'hydrate de potassium (équation 2), de l'oxyde de potassium (équation 3), et que nous pouvons convertir celui-ci de nouveau en hydrate de potassium (équation 1). Les trois composés dont il s'agit sont unis par les liens les plus étroits. Ils renferment tous 1 atome d'oxygène uni à 2 atomes d'un autre corps, hydrogène et

potassium, et ces liens de parenté et de composition sont exprimés de la manière la plus claire par les formules :



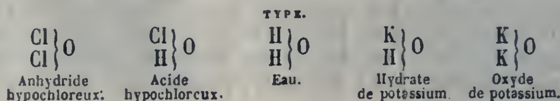
Lorsqu'on verse dans l'eau de l'anhydride hypochloreux Cl^2O, il s'y dissout à l'instant même et se convertit en acide hypochloreux. La réaction est exprimée par l'équation suivante :



On le voit, l'anhydride hypochloreux et l'eau se convertissent l'un et l'autre en acide hypochloreux hydraté en échangeant, le premier, 1 atome de chlore contre 1 atome d'hydrogène ; le second, 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de chlore. Cette réaction autorise donc à envisager l'acide hypochloreux comme une sorte d'*eau chlorurée*, c'est-à-dire comme de l'eau dont 1 atome d'hydrogène serait remplacé par 1 atome de chlore.

Ainsi, par leur constitution atomique, la potasse et l'acide hypochloreux hydraté se rapprochent l'un et l'autre de l'eau. Mais quelle différence dans leurs propriétés, si on les compare entre eux, ou avec l'eau elle-même ! Comment, d'ailleurs, en serait-il autrement pour des corps qui renferment des éléments si différents, le potassium et le chlore ? De fait, la distance qui sépare la potasse de l'acide hypochloreux n'est pas plus grande que celle qui sépare le potassium du chlore. C'est ainsi que la diversité des éléments peut imprimer des différences de propriétés marquées à des corps qui possèdent d'ailleurs une constitution atomique semblable, qui appartiennent au *même type*, comme on dit.

L'eau est un de ces types. Sa constitution sert de modèle, en quelque sorte, à celle d'une foule de composés. Nous bornant, pour le moment, aux exemples que nous avons cités, nous dirons donc que l'eau, la potasse caustique, la potasse anhydre, l'acide hypochloreux et l'anhydride hypochloreux appartiennent au *type eau*.



Les considérations qui précèdent ne donnent qu'une idée restreinte, mais suffisante pour le moment, du rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques.

Ce rôle est d'une importance extrême, car dans un nombre immense de réactions l'eau intervient, soit en se décomposant, soit en se formant, soit en se combinant.

Mais il importe de signaler encore un autre mode d'action. L'eau dissout un grand nombre de corps, et elle exerce cette action dissolvante sur des gaz, des liquides, des solides.

Eau comme dissolvant. — Un gaz qui se dissout dans l'eau change d'état, il devient liquide et en se liquéfiant il abandonne de la chaleur. Pareillement un corps solide se fait liquide en se dissolvant dans l'eau, mais pour devenir liquide il a besoin d'absorber de la chaleur. La dissolution d'un gaz dans l'eau donne lieu, par conséquent, à une production de chaleur ; celle d'un corps solide, au contraire, à un abaissement de température ou, pour employer une expression reçue, à une production de froid.

Mais il est à remarquer que ce phénomène physique de la dissolution d'un corps solide dans l'eau, c'est-à-dire de sa liquéfaction et de sa diffusion dans ce liquide, est quelquefois compliqué d'une action chimique.

Expérience. Je verse de l'eau sur du chlorure de calcium en poudre. Il s'y dissout sur-le-champ avec production de chaleur.

Cette chaleur, qui devient libre, témoigne d'une combinaison chimique : l'eau s'est combinée, en effet, avec le chlorure de calcium, et si l'on évapore convenablement la solution, elle laissera déposer de beaux prismes transparents, qui constituent le chlorure de calcium hydraté. L'eau que renferment ces cristaux et qui est nécessaire à leur formation est ce qu'on nomme l'*eau de cristallisation.* Elle y est contenue en proportion définie ; elle y est retenue par l'affinité. Voilà pourquoi la fixation de cette eau sur le chlorure de calcium anhydre donne lieu à un dégagement de chaleur.

Je prends maintenant ces cristaux de chlorure de calcium hydraté, et je les fais fondre ou dissoudre dans l'eau. Ils disparaissent en donnant lieu à un abaissement de température. Le phénomène physique de la dissolution du corps solide dans l'eau s'est dégagé, dans ce cas, du phénomène chimique de sa combinaison avec ce liquide.

État naturel de l'eau. — L'eau ne se rencontre pas à l'état de pureté dans la nature. Soit qu'elle séjourne ou qu'elle coule à la sur-

face de la terre, soit qu'elle y tombe sous forme de pluie, de brouillard, de rosée, soit qu'elle quitte de nouveau ses voies souterraines, dans tous ces états elle tient en dissolution divers matériaux.

Elle prend à l'atmosphère ses gaz et certains corps qu'elle y trouve suspendus ou en vapeur. Elle dissout à la surface ou dans le sein de la terre les substances solubles qu'elle y rencontre. C'est dire que la composition des eaux doit offrir de grandes variations, suivant leur origine, suivant les lieux où elles ont séjourné ou les terrains qu'elles ont traversés. En général, les *eaux météoriques*, c'est-à-dire celles qui résultent de la condensation des vapeurs aqueuses répandues dans l'atmosphère, sont plus pures que les *eaux telluriques*. Celles-ci présentent, dans leurs qualités physiques et chimiques, dans leur composition, dans leur action sur l'économie animale, des différences telles, qu'il a paru nécessaire de les partager en plusieurs groupes. On distingue les *eaux douces* ou *potables* des *eaux crues* ou *dures*. Les premières ne tiennent en dissolution que de petites quantités de matières étrangères et sont essentiellement propres aux usages économiques. Les secondes, trop fortement chargées de matières salines, et principalement de sels calcaires, ne sauraient convenir à ces usages.

Être fraîche, limpide, sans odeur, d'une saveur faible mais agréable et qui ne soit ni fade, ni salée, ni douceâtre, cuire les légumes en les ramollissant, dissoudre le savon; telles sont les qualités d'une bonne eau potable.

Les plus pures ne sont point nécessairement les meilleures. Ainsi l'eau distillée, l'eau de pluie, les eaux provenant de la fonte de la neige ou de la glace, quoique plus pures, sont moins salubres que les bonnes eaux de source ou de rivière.

Les bonnes eaux potables doivent être aérées, c'est-à-dire tenir en dissolution les gaz contenus dans l'atmosphère : l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique. On voit que l'eau de pluie emprunte à l'atmosphère des proportions d'oxygène et surtout d'acide carbonique plus fortes que celles où ces gaz sont contenus dans l'air. Il doit en être ainsi. Dalton a prouvé que l'action dissolvante de l'eau sur un mélange de gaz est mesurée pour chacun d'eux par le produit de son coefficient de solubilité, par le chiffre exprimant la proportion de ce gaz dans le mélange. L'ébullition les en chasse.

Un litre d'eau de Seine, recueillie au mois de janvier et soumise à l'ébullition, laisse dégager, d'après M. Peligot, $54^{cc},1$, tandis que

l'eau de pluie n'en a donné que 23 centimètres cubes. Voici la composition de ces mélanges gazeux :

	EAU DE SEINE	EAU DE PLUIE	
Gaz carbonique.	22cc,6	0cc,5	1cc,77
Azote.	21 ,4	15 ,1	64 ,47
Oxygène.	10 ,1	7 ,4	33 ,76
	54 ,1	23 ,0	100 ,00

On voit aussi que l'eau courante est bien plus riche en acide carbonique que l'eau de pluie.

Matériaux solides tenus en dissolution dans les eaux. Les eaux douces contiennent généralement une petite proportion de certains matériaux fixes, parmi lesquels nous citerons des sels calcaires, des traces de sels magnésiens et de sels alcalins, de la silice et des matières organiques.

Les sels calciques contenus dans les eaux sont le carbonate, le sulfate, quelquefois des traces de chlorure, d'azotate, de phosphate.

Le *carbonate de calcium* (carbonate de chaux), presque insoluble dans l'eau pure, se dissout plus facilement dans l'eau chargée d'acide carbonique ; il y existe donc à l'état de bicarbonate. Lorsqu'on porte à l'ébullition une eau ainsi chargée de bicarbonate de calcium, ce sel se décompose ; du gaz carbonique se dégage et du carbonate neutre se précipite. Lorsque la proportion de bicarbonate de calcium contenue dans une eau de source est notable, il peut arriver que celle-ci, perdant du gaz carbonique, laisse déposer du carbonate de calcium à la température ordinaire. Cet effet est favorisé par le mouvement tumulteux qu'éprouvent les eaux de source soit dans un lit fortement incliné, soit dans des tuyaux de conduite. Le carbonate forme alors un dépôt cristallin qui couvre les parois de ceux-ci et, en général, les objets plongés dans de telles eaux, qu'on nomme, pour cette raison, *eaux incrustantes.* Le ruisseau de Saint-Allyre, en Auvergne, en offre un exemple bien connu.

La présence de petites quantités de bicarbonate calcique, dans les eaux qui doivent servir de boisson, peut être considérée comme une bonne condition, au point de vue hygiénique, car l'organisme a besoin de sels calcaires pour le développement et pour la nutrition du système osseux.

Le *sulfate de calcium* (sulfate de chaux) existe en dissolution dans beaucoup d'eaux, principalement d'eaux de source ou de puits. Lors-

que la proportion n'y dépasse pas 15 à 20 centigrammes par litre, ces eaux peuvent être appliquées sans inconvénient aux usages économiques. On nomme *eaux séléniteuses* des eaux fortement chargées de sulfate de calcium ; elles ne se troublent pas à l'ébullition. Comme toutes les eaux fortement calcaires, elles ne dissolvent point le savon sans qu'il s'y produise un précipité floconneux. Les sels de baryte y font naître un précipité abondant de sulfate barytique insoluble dans l'acide azotique. Ces eaux sont impropres aux usages économiques.

En général, la proportion des sels calcaires contenue dans une eau potable ne doit pas dépasser 5 à 6 décigrammes par litre ; les eaux qui en renferment davantage sont d'une digestion difficile. On les nomme *eaux crues*.

Eaux minérales ou médicinales. — Ce sont celles qui, en vertu de leur température ou de leur constitution chimique, exercent sur l'économie une action spéciale dont la thérapeutique sait tirer parti.

Elles sont froides ou thermales. Sont réputées thermales les eaux dont la température, au moment de l'émergence, est supérieure à 12 ou 15°. Au reste, leur température est très-diverse et parcourt tous les degrés de l'échelle entre 25 et 100° En France, l'eau thermale la plus chaude est celle de Chaudes-Aigues (Cantal), qui atteint 81°. On en connaît de plus chaudes à l'étranger. La température du Grand Geysir en Islande est même supérieure à 100°, dans les profondeurs du tube d'éruption. En ce qui concerne leur constitution, on a partagé les eaux minérales en un certain nombre de groupes caractérisés, tantôt par la prédominance de certains matériaux, tantôt par la présence de principes particulièrement actifs. Ces groupes sont les suivants :

Eaux acidules ou gazeuses, caractérisées par la présence de l'acide carbonique libre.

Eaux alcalines, caractérisées par la présence d'une proportion plus ou moins notable de bicarbonate de sodium, ou de silicate alcalin.

Eaux ferrugineuses tenant en solution un sel ferreux.

Eaux salines renfermant en solution certains sels neutres.

Eaux sulfureuses, caractérisées par la présence de l'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure soluble.

En arrivant à la surface du sol, quelques-unes de ces eaux minérales éprouvent un changement dans leur constitution chimique.

Telles sont les eaux sulfureuses qui absorbent de l'oxygène, comme nous le verrons plus loin. Celles qui renferment de l'acide carbonique libre en laissent dégager une partie, et il arrive souvent qu'une portion des carbonates tenus en solution à la faveur d'un excès d'acide carbonique devient insoluble et se dépose par suite de ce dégagement. C'est là la principale cause des dépôts qui se forment dans les bassins de réception d'un grand nombre d'eaux minérales ou dans les conduits qui servent à leur écoulement. Tantôt floconneux ou pulvérulents et se rassemblant à l'état de *boues*, tantôt agrégés sous forme de concrétions ou de *travertins*, ces dépôts offrent une constitution très-variable. Les carbonates calcique et magnésien, l'hydrate ferrique, l'alumine, la silice, voilà les matériaux les plus ordinaires de ces dépôts. On y rencontre quelquefois de l'arsenic, divers oxydes métalliques et, en général, des matériaux qu'on aurait de la peine à isoler de l'eau elle-même et qui se concentrent en quelque sorte dans les dépôts. Ainsi, on trouve plus facilement l'arsenic dans les dépôts ocreux qui se forment autour d'une source ferrugineuse que dans l'eau elle-même. Ajoutons que les boues de Saint-Amand (département du Nord) renferment une proportion notable de soufre.

Eaux acidules. — Le gaz carbonique libre en est l'élément caractéristique et prédominant. Il s'y est dissous dans les profondeurs du sol, à une pression supérieure à celle de l'atmosphère. De là vient qu'elles en perdent une partie au moment de l'émergence. Il en résulte une effervescence ou un dégagement de bulles qui dure plus plus ou moins longtemps. Les eaux acidules ou gazeuses sont froides Leur saveur aigrelette, au moment de l'émergence, est souvent remplacée par une saveur légèrement saline, ou même alcaline, lorsque la plus grande partie de l'acide carbonique s'est dégagée. En effet, les eaux gazeuses naturelles ne représentent jamais une solution d'acide carbonique dans l'eau pure. Elles renferment toujours une petite quantité de matières salines, principalement des carbonates sodique, calcique, magnésien et même des traces de chlorures et de sulfates. Telle est la composition des célèbres eaux de Seltz ou Niederselters (ancien duché de Nassau), de Condillac (Drôme), de Soulzmatt (Haut-Rhin), très-recherchées comme eaux de table.

Eaux alcalines. — Ces eaux possèdent une réaction alcaline, soit immédiatement au moment de l'émergence, soit après le dégagement du gaz carbonique libre. Cette réaction alcaline peut être due quelquefois à un silicate alcalin (Plombières), plus souvent à un carbo-

nate alcalin. C'est le carbonate monosodique CO^3NaH, vulgairement appelé bicarbonate de soude, qui existe dans la plupart de ces eaux. en même temps qu'un excès de gaz carbonique. L'eau de Vichy renferme, par litre, environ 5 grammes de ce sel. Les eaux de Cussel, Hauterive, Vals, sont des eaux alcalines. Celle d'Ems (ancien duché de Nassau) se rapproche par sa composition de celle de Vichy ; mais elle est moins riche en bicarbonate alcalin (2 grammes environ par litre) et renferme plus de chlorure de sodium (1 gramme par litre).

Eaux ferrugineuses. — Presque toutes les eaux renferment des traces de fer en dissolution. On donne le nom de ferrugineuses à celles qui en contiennent assez pour acquérir une saveur atramentaire et des propriétés thérapeutiques spéciales. Le fer est contenu dans ces eaux sous trois états différents :

1° A l'état de carbonate ferreux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

2° De crénate ferreux. Berzelius a donné le nom d'acides crénique et apocrénique à deux corps qu'il rattache à ces acides particuliers qui existent dans le terreau ou dans l'humus, et qu'on désigne sous les noms d'acides ulmique, humique, géique. Le crénate ferreux est soluble dans l'eau. Sa constitution n'est pas connue.

3° De sulfate ferreux.

En conséquence, on distingue les eaux ferrugineuses en :

Carbonatées (Orezza, en Corse ; Rippoldsau, dans le grand-duché de Bade ; Schwalbach, dans l'ancien duché de Nassau ; Spa, Pyrmont, en Belgique) ;

Crénatées (Bussang, Vosges ; Forges, Seine-Inférieure) ;

Sulfatées (Passy-Paris).

Dans ces eaux, les sels ferreux ne sont jamais contenus en proportion notable. Beaucoup d'entre elles et de très-efficaces n'en renferment pas plus de 4 à 5 centigrammes par litre. Exposées au contact de l'air, les eaux ferrugineuses carbonatées perdent la plus grande partie de leur acide carbonique. De là un dépôt de carbonate ferreux qui, en absorbant de l'oxygène, perd lui-même de l'acide carbonique et finit par se transformer en hydrate ferrique brun. Tel est le mode de formation et la nature des dépôts ocreux que l'on remarque autour du point d'émergence des sources ferrugineuses.

Eaux salines. — On range dans la classe des eaux minérales salines un grand nombre d'eaux chargées de divers sels neutres, parmi lesquels on comprend aussi les chlorures, bromures et iodures. Ce

sont généralement des sels de sodium, de magnésium et de calcium que l'on rencontre dans ces eaux. Selon la nature des principes qui y prédominent ou qui s'y montrent particulièrement actifs, on les a divisées en eaux chlorurées, eaux sulfatées et eaux bromo-iodurées.

Eaux salines chlorurées. Les chlorures que l'on rencontre dans ces eaux sont ceux de sodium, de magnésium, de calcium. Le chlorure de sodium est de beaucoup le plus abondant et constitue un des éléments les plus communs des eaux minérales. Il leur communique une saveur salée, franche, exempte d'amertume. Un grand nombre de ces sources salées servent à l'exploitation du chlorure de sodium. Après l'évaporation de l'eau et le dépôt du sel, il reste une eau mère dans laquelle se concentrent divers matériaux moins abondants, principalement les bromures et les iodures alcalins. La célèbre eau mère des salines de Kreuznach renferme une quantité notable de bromure et une petite proportion d'iodure alcalin.

L'eau de mer est une eau chlorurée. Tout le monde sait qu'elle renferme une quantité notable de chlorure de sodium (25 à 27 gr. pour 1000 gr.). Le sel marin y est accompagné par les chlorures de magnésium et de potassium, et par une quantité assez notable de sulfate de magnésie (6 à 7 gr. pour 1000).

Eaux salines sulfatées. Elles sont minéralisées par le sulfate de sodium, le sulfate magnésien ou le sulfate calcique. Parmi celles qui sont caractérisées par une forte proportion de sulfate de sodium, nous citerons celles de Carlsbad, en Bohême, qui renferment aussi du bicarbonate et du chlorure de sodium.

Les eaux purgatives d'Epsom, en Angleterre, renferment du sulfate de magnésie. Il en est de même des eaux de Sedlitz, de Saidschütz et de Pullna en Bohême, qui renferment, indépendamment du sulfate de magnésium, du sulfate de sodium. Leur saveur est amère.

Eaux bromo-iodurées. Un grand nombre d'eaux minérales renferment une petite quantité de bromures ou d'iodures, indépendamment des chlorures qui y sont contenus généralement en quantités prépondérantes. Parmi ces eaux, nous citerons celles de Kreuznach, de Nauheim, de Challes. Les eaux de la mer Morte, qui sont si riches en chlorures de magnésium et de sodium, renferment 4gr,5 de bromure de magnésium pour 1000 gr.

Eaux sulfureuses. — On désigne sous ce nom les eaux minéralisées par un sulfure soluble ou par le gaz sulfhydrique. On les a divisées en eaux *sulfureuses naturelles* et en eaux *sulfureuses acci-*

dentelles. Les premières renferment du sulfure de sodium. Elles sont généralement thermales et peu riches en matériaux solides. Les eaux si actives des Pyrénées ne renferment pas en dissolution plus de 25 à 35 centigrammes de matériaux solides par litre. La célèbre eau sulfureuse de Bagnères-de-Luchon, qui compte parmi les plus riches, ne renferme pas au delà de 78 milligrammes de sulfure de sodium pour 1000 grammes. Elles laissent toutes dégager du gaz azote au point d'émergence.

Parmi les autres matériaux qu'elles renferment, il faut citer une matière organique azotée qui y est tenue en dissolution (barégine), ou qu'on y rencontre sous forme d'un dépôt gélatineux (glairine). Il ne faut pas confondre avec cette matière une substance organisée, véritable conferve, qu'on désigne sous le nom de *sulfuraire.* Au contact de l'air, les eaux sulfureuses des Pyrénées s'altèrent en attirant l'oxygène, action qui donne lieu à la formation d'un hyposulfite ou quelquefois à un dépôt de soufre. On nomme eaux *dégénérées* celles qui ont subi cette oxydation d'une manière complète

Les *eaux sulfureuses accidentelles* sont celles qui se forment sur place, en quelque sorte, par la réduction des sulfates, et particulièrement du sulfate de calcium que renferment les eaux. Cette réduction s'accomplit par l'action des matières organiques qui imprègnent le sol, et dont les éléments combustibles, carbone et hydrogène, enlèvent l'oxygène des sulfates. C'est ainsi que se forme l'eau sulfureuse d'Enghien, aux portes de Paris

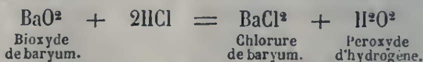
EAU OXYGÉNÉE OU PEROXYDE D'HYDROGÈNE.



H^2O^2

Découverte par Thenard en 1818.

Ce composé remarquable se forme par l'action du bioxyde de baryum sur l'acide chlorhydrique. On introduit dans de l'acide chlorhydrique refroidi et étendu d'eau, du bioxyde de baryum préalablement trituré avec de l'eau. Il se dissout sans dégagement de gaz, en donnant du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée.



$$\underset{\text{Bioxyde de baryum.}}{BaO^2} + 2HCl = \underset{\text{Chlorure de baryum.}}{BaCl^2} + \underset{\text{Peroxyde d'hydrogène.}}{H^2O^2}$$

Convenablement purifiée, l'eau oxygénée est un liquide incolore.

inodore, épais, d'une densité de 1,452. Elle est très-instable et perd facilement la moitié de son oxygène pour se convertir en eau. Cette décomposition s'accomplit avec une vive effervescence lorsqu'on chauffe l'eau oxygénée vers 100°; elle a lieu au contact d'un grand nombre de corps qui tantôt restent inaltérés, tantôt s'oxydent, tantôt se réduisent eux-mêmes. De là trois genres de réactions que nous allons étudier.

1° On verse de l'eau oxygénée, ou plus simplement de l'eau chargée d'eau oxygénée, dans une éprouvette renfermant du peroxyde de manganèse; à l'instant même, le peroxyde d'hydrogène se décompose avec une vive effervescence en eau et en oxygène. Quant au peroxyde de manganèse, il reste inaltéré. Le platine divisé, l'or, l'argent, le charbon agissent de la même manière.

2° Le peroxyde d'hydrogène oxyde énergiquement l'arsenic, le sélénium, qu'il transforme en acides arsénique et sélénique. Il convertit le sulfure de plomb en sulfate.



3° Le permanganate de potassium, MnO^4K, est un sel très-riche en oxygène; en se dissolvant dans l'eau, il forme une solution d'un pourpre intense. Qu'on y verse une solution acide de peroxyde d'hydrogène, elle va se décolorer à l'instant même. L'oxygène provenant de la décomposition de l'eau oxygénée s'ajoute, dans ce cas, à l'oxygène provenant de la réduction du permanganate, et tous deux se dégagent à l'état d'oxygène libre. Le permanganate se convertit en sel manganeux; il se forme en même temps un sel de potassium.

Qu'on verse une solution acide d'eau oxygénée dans une solution de bichromate de potassium, celle-ci se colorera en bleu foncé; mais cette coloration disparaîtra rapidement pour faire place à une teinte verte. En même temps, on observe un vif dégagement d'oxygène. La réaction terminée, la liqueur renferme un sel chromique vert.

Ici l'action de l'eau oxygénée est complexe : une portion oxyde l'acide chromique et le fait passer un instant à l'état d'acide perchromique bleu. Mais celui-ci se réduit aussitôt, avec dégagement d'oxygène au contact d'une autre portion d'eau oxygénée, qui perd elle-même la moitié de son oxygène.

Le gaz oxygène qui se dégage provient donc à la fois de l'acide

perchromique et du peroxyde d'hydrogène, tous deux sursaturés d'oxygène et qui se réduisent tous deux. Au reste, on peut soustraire l'acide perchromique formé à l'action du peroxyde d'hydrogène en excès, en agitant immédiatement la liqueur avec de l'éther : celui-ci se colore en bleu foncé, en dissolvant l'acide perchromique.

Ces expériences de réduction offrent un haut intérêt et n'admettent qu'une seule interprétation. Comment expliquer ce fait que des corps sursaturés d'oxygène se réduisent réciproquement en perdant leur oxygène, si ce n'est en admettant que l'oxygène de l'un possède une certaine affinité pour l'oxygène de l'autre, que l'oxygène libre qui se dégage est formé par l'union de 2 atomes d'oxygène provenant l'un de l'eau oxygénée, l'autre de l'acide perchromique ou de l'acide permanganique? Ces 2 atomes s'unissent pour former une molécule d'oxygène OO. Celle-ci représente l'oxygène à l'état de liberté et occupe 2 volumes. Ce serait donc une véritable combinaison, et nous rencontrons ici pour la première fois cette notion importante que les atomes de certains corps simples ne sont pas isolés lorsqu'ils sont libres, mais combinés deux à deux, rivés l'un à l'autre par la force chimique. L'oxygène libre serait donc l'oxyde d'oxygène, combinaisou d'un atome d'oxygène avec un second atome d'oxygène, le tout formant une molécule et occupant 2 volumes comme la molécule d'eau.

1 molécule d'eau.	$H^2O = 2$ vol.
1 molécule d'oxygène.	$O\,O = 2$ vol.

Si l'oxyde d'oxygène ou l'oxygène libre répond en quelque sorte à l'oxyde d'hydrogène ou à l'eau, il existe un peroxyde d'oxygène qui correspond au peroxyde d'hydrogène ou à l'eau oxygénée ; c'est l'ozone.

Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). . . .	H^2O^2
Peroxyde d'oxygène (ozone).	$O\,O^2$

SOUFRE

$S = 32$

Densité de vapeur (au-dessus de 1000°) rapportée à l'air.	2,22
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène.	32
Poids atomique	32

Le soufre jaune est connu depuis les temps les plus reculés. Dans

ertaines contrées volcaniques, on le trouve à la surface de la terre. l'état natif. La Sicile et l'Islande en offrent des dépôts considéables dans le voisinage des volcans éteints (solfatares). Pour le éparer des matières terreuses qui l'accompagnent, on lui fait subir, n Sicile, une distillation dans des pots de terre (*fig.* 32). Ces pots ont rangés sur deux files dans des fourneaux, et communiquent ar des tubulures latérales avec d'autres pots, placés en dehors les fourneaux, et dans lesquels la vapeur de soufre se condense.

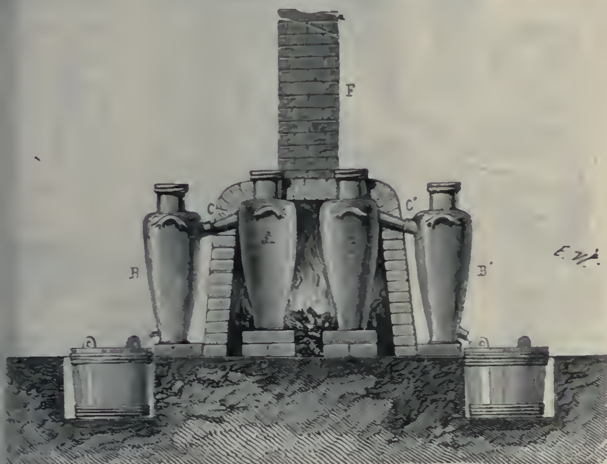


Fig. 32.

On obtient ainsi le *soufre brut*. Il est encore mélangé de matières trangères dont on le débarrasse par une nouvelle distillation. Cette pération, qu'on désigne sous le nom de *raffinage*, s'exécute dans appareil suivant.

Un cylindre en fonte A (*fig.* 33) placé horizontalement reçoit du oufre fondu. Celui-ci y est amené par le tube *a b* au sortir de la haudière supérieure C, qui est chauffée par les gaz de la flamme et ui sert de réservoir.

La vapeur de soufre se rend dans une grande chambre en maonnerie B, dont le sol, légèrement incliné, conduit le soufre conensé, liquide, vers une ouverture H qu'on peut déboucher à volonté.

Un registre R, mis en mouvement par une tige articulée, perme de fermer et d'ouvrir l'embouchure du cylindre. La chambre port à la voûte une soupape K qui livre passage à l'air dilaté.

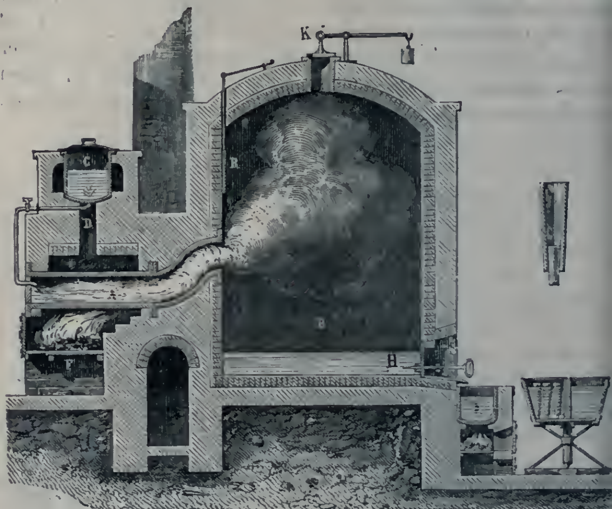


Fig. 33.

Au commencement de l'opération, les parois de la chambre étan froides, le soufre s'y condense sous forme d'une poussière fin qu'on nomme *fleur de soufre*. Mais lorsque dans le cours de la dis tillation, les parois se sont échauffées au-dessus du point de fusio du soufre, la vapeur se condense en un liquide. En ouvrant l rigole G, on reçoit ce soufre liquide dans une chaudière E ; de l on le distribue dans des moules coniques, où il se solidifie. On ob tient ainsi le *soufre en canons*.

Propriétés physiques. — Le soufre est un corps solide, d'u jaune citron. Il est insipide, inodore, friable. Il conduit mal l chaleur et l'électricité. Un bâton de soufre que l'on serre dans l main ou qu'on plonge dans l'eau chaude, fait entendre des craque ments et finit par se rompre. Cet effet est dû à la dilatation inégal qu'éprouve, de la circonférence au centre, la masse peu conduc

rice du soufre dont les particules cristallines sont d'ailleurs faiblement agrégées par la cohésion.

Le soufre possède une densité de 2,05 environ. Il fond à 111°,5, en formant un liquide jaune brunâtre, transparent. Lorsqu'on laisse efroidir lentement ce liquide jusqu'à ce qu'une croûte se soit formée la surface, qu'on perce celle-ci et qu'on décante la partie demeurée iquide, on trouve, après avoir enlevé la croûte, l'intérieur du vase raversé par de longues aiguilles transparentes, flexibles, d'un jaune runâtre. Ces cristaux sont des prismes *obliques* à base rhombe clinorhombiques). Leur densité est égale à 1,98. Telle n'est point a seule forme cristalline que puisse affecter le soufre. Lorsqu'on bandonne à l'évaporation spontanée une solution de soufre dans e sulfure de carbone, il s'y dépose, sous forme d'octaèdres droits à base rhombe (orthorhombiques), présentant une densité de 2,05. Cette forme est aussi celle du soufre cristallisé natif.

Le soufre cristallise donc sous deux formes distinctes, appartenant deux systèmes cristallins différents. Il est *dimorphe*. Chose curieuse, les prismes formés par voie de fusion ne conservent pas ongtemps leur transparence et leur flexibilité. Abandonnés pendant quelque temps à la température ordinaire, ils deviennent opaques et cassants. Ils sont traversés maintenant par une multitude de plans de clivage qui sont les faces d'octaèdres microscopiques semblables à ceux qu'on obtient par voie de dissolution.

Réciproquement, les cristaux octaédriques et transparents deviennent opaques à leur tour, lorsqu'on les maintient pendant quelque temps à 111°; ils se transforment en une multitude de petits cristaux de soufre prismatique. On le voit, les deux modifications cristallines du soufre peuvent se transformer l'une dans l'autre Elles constituent un curieux exemple de dimorphisme.

Le soufre, fondu dans un tube scellé à la lampe, peut rester ongtemps liquide au-dessous de son point de solidification ordinaire; on dit alors qu'il est en *surfusion*. Lorsqu'ensuite il se solidifie, il cristallise en octaèdres volumineux, présentant la forme des cristaux de soufre natif (Schützenberger).

Il existe d'autres modifications amorphes du soufre.

Expériences. Je chauffe du soufre, dans un petit matras, au-dessus le son point de fusion en élevant graduellement la température; l prend peu à peu une consistance épaisse et une couleur foncée. A 20°, il s'est coloré en rouge brun et est devenu très-épais. Si,

dans cet état, je le verse dans l'eau froide, il s'y prend en une masse molle, transparente, jaune brunâtre, élastique. Ce soufre a perdu toute apparence cristalline : il est devenu *amorphe*. C'est le *soufre mou*. Abandonné pendant quelques jours à lui-même, il durcit, devient opaque et reprend les propriétés du soufre ordinaire. Ce changement s'accomplit immédiatement si l'on chauffe le soufre mou à 90° ou 95°; il est accompagné, dans ce cas, d'un dégagement de chaleur sensible (Regnault).

Il existe deux modifications du soufre mou. Traité par le sulfure de carbone, il s'y dissout en partie et laisse un résidu. La partie soluble constitue le *soufre mou soluble;* le résidu, le *soufre mou insoluble* (Ch. Sainte-Claire-Deville). Dans la fleur de soufre récemment sublimée le soufre existe à l'état amorphe.

Le soufre entre en ébullition à 440°; sa vapeur est rouge. A 500°, elle présente une densité de 6,654 (Dumas). Vers 1000° cette densité devient trois fois moins considérable. Déterminée à 860° et ramenée par le calcul à 0°, elle est égale à 2,22, d'après MM. H. Deville et Troost. Rapportée à l'hydrogène, cette densité est égale à 32. C'est là la densité de vapeur normale du soufre qui donne le poids de son atome. Si un volume d'hydrogène pèse 1, un volume de vapeur de soufre pèse 32 ; 32 est donc le poids atomique du soufre.

Mais à une température peu supérieure à celle du point d'ébullition, la densité de vapeur du soufre est égale à 6,6. A cette température la vapeur de soufre est donc trois fois plus dense qu'à 860°.

Le soufre est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool. Il est plus soluble dans l'éther, dans la benzine. Son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone.

Propriétés chimiques. — Le soufre est doué d'affinités énergiques. Il se combine directement avec une foule de corps simples. Chacun sait qu'il est combustible et qu'il brûle avec une flamme bleue. Sa combustion dans l'air ou dans l'oxygène donne naissance à l'acide sulfureux anhydre.

Le soufre s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, au phosphore, à l'arsenic, au charbon. Il se combine avec un grand nombre de métaux. Le fer et le cuivre brûlent dans la vapeur de soufre. Les sulfures ainsi formés, et dans lesquels le soufre joue le rôle de corps comburant, possèdent en général la constitution atomique des oxydes correspondants. Ainsi le composé de soufre et de charbon, qu'on nomme sulfure de carbone, est l'analogue du

gaz carbonique qui prend naissance par la combustion du charbon. Et cette analogie se poursuit dans une foule de composés oxygénés et sulfurés. En voici des exemples :

H^2O eau.	K^2O oxyde } de potassium.
H^2S hydrogène sulfuré.	K^2S sulfure } de potassium.
KHS hydrate } de potassium.	BaO oxyde } de bary..m.
KHO sulfhydrate } de potassium.	BaS sulfure } de bary..m.
CO^2 anhydride carbonique.	CO^3K^2 carbonate } de potassium.
CS^2 sulfide carbonique.	CS^3K^2 sulfocarbonate } de potassium.

ACIDE SULFHYDRIQUE OU HYDROGÈNE SULFURÉ.

H^2S.

Densité rapportée à l'air	= 1.192
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol).	17
Poids moléculaire (poids de 2 vol.)	34

Entrevu par Meyer et Rouelle, étudié par Scheele (1777) et par Berthollet.

Préparation. — On prépare le gaz sulfhydrique en chauffant oucement dans un ballon A (*fig*. 34) du sulfure d'antimoine avec

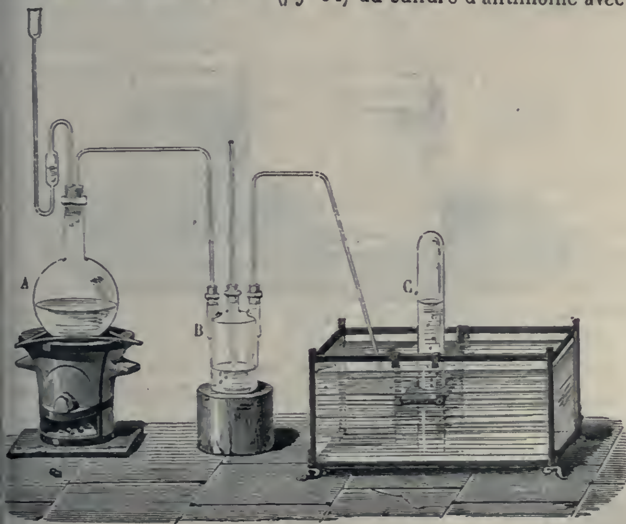
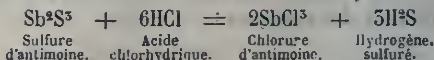


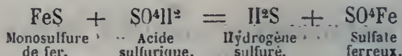
Fig. 34.

e l'acide chlorhydrique. On dirige le gaz qui se dégage, d'abord ans un flacon laveur B, puis dans des vases remplis d'eau C.

La réaction qui donne naissance au gaz sulfhydrique est exprimée par l'équation suivante :


$$Sb^2S^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2S$$

On peut aussi préparer ce gaz en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur le monosulfure de fer. L'action a lieu à froid et est exprimée par l'équation suivante :


$$FeS + SO^4H^2 = H^2S + SO^4Fe$$

Comme on fait un grand usage de l'hydrogène sulfuré dans les laboratoires, on peut se servir de l'appareil suivant (*fig.* 35), com-

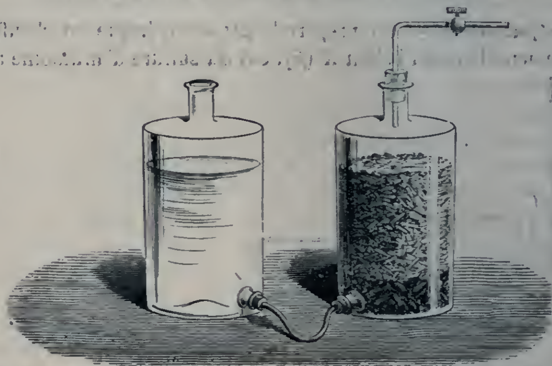


Fig. 35.

posé de deux grands flacons égaux, de 7 à 8 litres de capacité. O
les met en communication par leur tubulure inférieure, à l'aide d'u
gros tube de caoutchouc. Dans l'un d'eux, on place d'abord un l
de coke, corps inerte qui n'est poins attaqué par l'acide sulfurique
Sur le coke, on dispose du monosulfure de fer en morceaux. L
goulot de ce flacon est fermé par un bouchon qui livre passage à u
tube recourbé à angle droit. On peut fermer ce dernier à l'aide d'u
robinet. Dans le second flacon, on verse de l'acide sulfurique étend
d'eau. Le robinet du premier étant ouvert, l'acide va s'élever a

même niveau dans les deux flacons. Arrivant dans le premier à la hauteur du sulfure de fer, il va réagir sur celui-ci, en formant de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz chassera d'abord l'air du flacon et se dégagera ensuite à son tour. Si l'on ferme ensuite le robinet, le gaz, continuant à se produire, refoulera le liquide dans le second flacon où il s'élèvera, et le dégagement de gaz cessera aussitôt que le liquide acide ne baignera plus le sulfure de fer. Le premier flacon sera alors un réservoir d'hydrogène sulfuré, et le gaz y sera contenu sous une pression plus forte que celle de l'atmosphère, et qu'on pourra augmenter en soulevant le second flacon. Pour faire écouler l'hydrogène sulfuré, il suffit d'ouvrir le robinet : en l'ouvrant plus ou moins, on règle cet écoulement.

Propriétés physiques. — L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore. Il est doué d'une odeur pénétrante d'œufs pourris. Sous la pression de 17 atmosphères, il se condense en un liquide transparent, fortement réfringent et possédant une densité de 0,91 environ. Ce liquide se solidifie à — 85°,5 en une masse blanche cristalline (Faraday).

L'hydrogène sulfuré se dissout dans l'eau

A 0° celle-ci en dissout.	4 vol., 37
A 10°	3 vol., 58
A 20°	2 vol., 90

Composition. — 2 volumes de gaz sulfhydrique renferment 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de soufre.

Expérience. On fait passer dans une cloche courbe, remplie de mercure, un volume donné de ce gaz, on introduit ensuite, dans la partie recourbée, un morceau d'étain et on chauffe celui-ci pendant 20 minutes environ. Le gaz sulfhydrique est décomposé ; le soufre se porte sur l'étain et l'hydrogène est mis en liberté. Après le refroidissement il occupe, toutes corrections faites, un volume exactement égal à celui de l'hydrogène sulfuré.

Si donc de la densité de l'hydrogène sulfuré	17
On retranche la densité de l'hydrogène.	1
On trouve le nombre	16

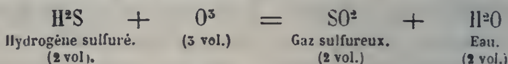
qui représente la demi-densité de la vapeur de soufre (page 89). On en conclut que 1 volume d'hydrogène sulfuré renferme, pour 1 volume d'hydrogène, $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de soufre ; ce qui conduit à la composition volumétrique indiquée plus haut.

On voit aussi que l'hydrogène sulfuré possède exactement la constitution chimique de la vapeur d'eau.

$H^2O = 2^{vol.}$ de vapeur d'eau représentant une molécule.
$H^2S = 2^{vol.}$ d'hydrogène sulfuré *id.*

L'analogie du soufre avec l'oxygène se manifeste ici d'une manière frappante. 1 atome de chacun de ces éléments s'unit à 2 atomes d'hydrogène. On exprime cela en disant qu'ils sont, l'un et l'autre, *diatomiques*.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène sulfuré brûle à l'air, au contact d'un corps enflammé. Sa flamme est bleuâtre. Les produits de sa combustion complète sont l'eau et l'anhydride sulfureux, Mêlé avec 1 fois ½ son volume d'oxygène, il détone sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique.



$$\underset{\substack{\text{Hydrogène sulfuré.}\\(2\text{ vol}).}}{H^2S} + \underset{(3\text{ vol.})}{O^3} = \underset{\substack{\text{Gaz sulfureux.}\\(2\text{ vol.})}}{SO^2} + \underset{\substack{\text{Eau.}\\(2\text{ vol.})}}{H^2O}$$

Avec une quantité d'oxygène insuffisante, la combustion est incomplète et il se dépose du soufre.

Avec le concours de l'eau, cette oxydation s'accomplit à la température ordinaire, en donnant lieu à un dépôt de soufre. En présence de l'humidité et de matières poreuses, elle va plus loin et donne naissance à de l'acide sulfurique.

L'hydrogène sulfuré présente une faible réaction acide. Il colore la teinture de tournesol en rouge vineux. Lorsqu'on le fait réagir sur la potasse caustique, il se forme de l'eau et du sulfhydrate de potassium.



$$H^2S + KOH = KHS + H^2O$$

En réagissant sur les oxydes il forme des sulfures



$$H^2S + CuO = CuS + H^2O$$

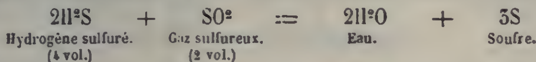
Le chlore, le brome et l'iode décomposent l'hydrogène sulfuré en s'emparant de son hydrogène. Lorsque ces corps sont secs, l'action est très-énergique et le soufre s'unit à l'excès du corps simple employé. En présence de l'eau, le soufre est mis en liberté.

Les corps riches en oxygène décomposent très-facilement l'hydrogène sulfuré.

Expériences. 1° Je verse quelques gouttes d'acide azotique monohydraté dans un flacon rempli de gaz sulfhydrique sec, et je vois

celui-ci s'enflammer immédiatement. L'acide azotique lui cédant de l'oxygène, il se forme de l'eau et du soufre, et d'abondantes vapeurs rouges apparaissent en même temps.

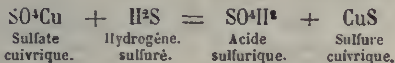
2° Je mélange, sur la cuve à mercure, 4 volumes d'hydrogène sulfuré et 2 volumes de gaz sulfureux et je vois se produire immédiatement un dépôt de soufre.



$$2H^2S + SO^2 = 2H^2O + 3S$$

L'hydrogène sulfuré décompose un grand nombre de solutions métalliques, en formant des sulfures insolubles qui se précipitent.

Expériences. 1° Je verse une solution d'hydrogène sulfuré dans cette belle liqueur bleue, qui est une solution de vitriol bleu ou de sulfate cuivrique, et j'obtiens immédiatement un précipité brun noir de sulfure cuivrique. La réaction est représentée par l'équation suivante :



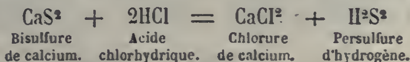
$$SO^4Cu + H^2S = SO^4H^2 + CuS$$

2° En vertu d'une réaction analogue, un papier imprégné d'acétate de plomb, que je plonge dans une éprouvette remplie de gaz sulfhydrique, noircit instantanément par suite de la formation du sulfure de plomb.

Le gaz sulfhydrique est un violent poison.

PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

Ce composé, découvert par Thenard, est analogue au peroxyde d'hydrogène. Pour l'obtenir on verse, goutte à goutte, une dissolution de bisulfure de calcium dans de l'acide chlorhydrique.



$$CaS^2 + 2HCl = CaCl^2 + H^2S^2$$

Il se forme du persulfure d'hydrogène qui se rassemble au fond du vase sous forme d'une huile jaunâtre, douée d'une odeur désagréable, irritante. Vers 60 ou 70° il se décompose rapidement en gaz sulfhydrique et en soufre,



$$H^2S^2 = H^2S + S$$

Cette décomposition s'accomplit lentement à la température ordi-naire.

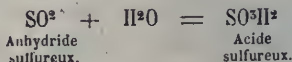
M. Hofmann attribue au persulfure d'hydrogène la formule H^2S^3. Il a obtenu, en effet, une combinaison de ce corps avec un alcali organique, la strychnine, combinaison dont l'analyse l'a conduit à admettre 3 atomes de soufre dans une molécule de persulfure d'hydrogène.

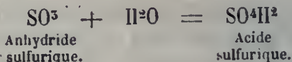
ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

1° Le soufre forme avec l'oxygène quatre combinaisons, savoir :

Le sesquioxyde de soufre, S^2O^3 (Weber).
L'anhydride sulfureux ou acide sulfureux anhydre, SO^2.
L'anhydride sulfurique ou acide sulfurique anhydre, SO^3.
L'anhydride persulfurique, S^2O^7 (Berthelot).

2° En fixant une molécule d'eau, les deux premiers acides anhydres se transforment en acides hydratés.

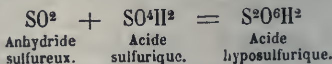

$$SO^2 + H^2O = SO^3H^2$$


$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2$$

3° Il existe d'autres acides du soufre, dont les plus importants sont l'acide hyposulfurique et l'acide hyposulfureux. Ce dernier représente l'acide sulfo-sulfurique, c'est-à-dire de l'acide sulfurique dont 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 atome de soufre,

SO^4H^2 acide sulfurique.
$S(O^3S)H^2$ acide sulfosulfurique (hyposulfureux).

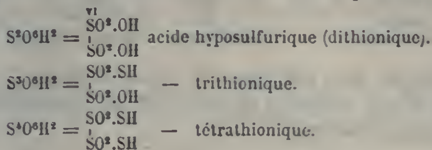
Quant à l'acide hyposulfurique, on peut le considérer comme résultant de l'addition de l'acide sulfureux anhydre à l'acide sulfurique.


$$SO^2 + SO^4H^2 = S^2O^6H^2$$

4° Les acides du soufre que nous venons de mentionner ne sont pas les seuls que l'on connaisse.

L'acide hyposulfurique, qu'on nomme aussi dithionique, est le premier terme d'une série d'acides qui renferment tous 2 atomes

d'hydrogène et 6 atomes d'oxygène pour une quantité régulièrement croissante d'atomes de soufre. On nomme cette série *thionique*. Voici la nomenclature et la composition des acides qui en font partie :

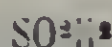


$$S^2O^6H^2 = \begin{matrix} \overset{vi}{SO^2}.OH \\ | \\ SO^2.OH \end{matrix} \quad \text{acide hyposulfurique (dithionique).}$$

$$S^3O^6H^2 = \begin{matrix} SO^2.SH \\ | \\ SO^2.OH \end{matrix} \quad \text{— trithionique.}$$

$$S^4O^6H^2 = \begin{matrix} SO^2.SH \\ | \\ SO^2.SH \end{matrix} \quad \text{— tétrathionique.}$$

5° Tout récemment M. Schützenberger a fait connaître un nouvel acide du soufre qu'il a désigné sous le nom d'acide *hydrosulfureux* et qui se forme par l'action du zinc sur l'acide sulfureux. (Voir plus loin.) La composition de cet acide est représentée par la formule



$$SO^2H^2$$

Il existe des rapports de composition intéressants entre cet acide et les acides sulfureux et sulfurique.

SO^2H^2 acide hydrosulfureux.
SO^3H^2 acide sulfureux hydraté (non isolé)
SO^4H^2 acide sulfurique.

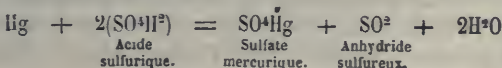
ANHYDRIDE SULFUREUX OU ACIDE SULFUREUX ANHYDRE.



$$SO^2$$

Densité rapportée à l'air	2.234
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).	32
Poids moléculaire (poids de 2 volumes).	64

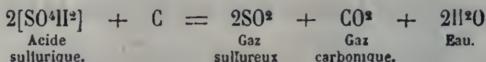
Pour préparer le gaz sulfureux on décompose l'acide sulfurique par le mercure. On introduit le métal et l'acide dans un ballon (*fig.* 36) muni d'un tube de dégagement. On chauffe et l'on recueille le gaz sur la cuve à mercure. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :



$$\underset{}{Hg} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2(SO^4H^2)} = \underset{\text{Sulfate mercurique.}}{SO^4\overset{''}{Hg}} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + 2H^2O$$

On a souvent besoin dans les laboratoires d'une solution d'acide sulfureux dans l'eau. Pour la préparer, on peut réduire l'acide sul-

furique par le charbon ; les produits de la réaction sont l'eau, les gaz sulfureux et carbonique.



$$2[SO^4H^2] + C = 2SO^2 + CO^2 + 2H^2O$$

Acide sulfurique. — Gaz sulfureux — Gaz carbonique. — Eau.

On dirige les deux gaz dans des flacons remplis d'eau ; celle-ci se charge de gaz sulfureux et ne dissout qu'une quantité insignifiante de gaz carbonique.

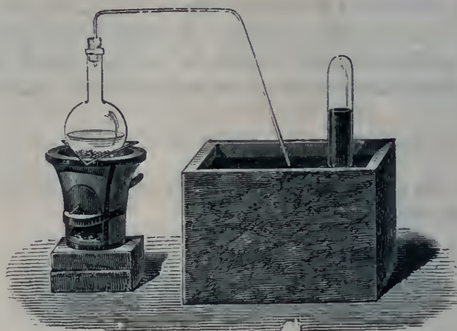


Fig. 36.

Propriétés physiques. — Le gaz sulfureux est incolore ; son odeur est piquante et suffocante. Il se liquéfie facilement lorsqu'on le dirige dans un vase refroidi par un mélange de glace et de sel marin. Il se condense, à la température ordinaire, sous une pression d'environ 2 atmosphères. Liquide, il possède une densité de 1,45. Il bout à — 10° et produit un grand froid en se vaporisant.

L'eau à 0° dissout 79,9 fois son volume de gaz sulfureux à 0° et seulement 39,4 volumes à 20°.

Expériences. 1° Je verse dans une capsule de porcelaine une petite quantité de mercure, que je recouvre d'une couche épaisse d'anhydride sulfureux liquide ; je favorise l'évaporation de ce dernier en dirigeant à sa surface un vif courant d'air à l'aide d'un soufflet. J'obtiens un culot de mercure solidifié.

2° Je verse de l'anhydride sulfureux liquide dans un verre d'eau, il s'y dissout en partie, mais l'excès, chauffé par la masse du li-

quide, se vaporise subitement et, empruntant la chaleur de l'eau congèle celle-ci sur-le-champ.

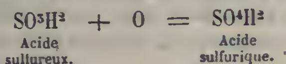
Propriétés chimiques. — Le gaz sulfureux est indécomposable par la chaleur. Il est incombustible et éteint les corps en combustion.

Sa propriété la plus saillante est son affinité pour l'oxygène. Que l'on fasse passer dans un tube renfermant de l'éponge de platine légèrement chauffée un mélange de 2 volumes de gaz sulfureux et de 1 volume d'oxygène, il se formera, par la combinaison des deux gaz, de l'acide sulfurique anhydre (Kuhlmann).



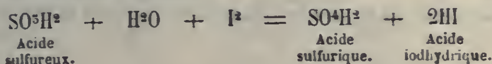
$$SO^2 + O = SO^3$$

En solution dans l'eau, l'acide sulfureux attire lentement l'oxygène et se convertit de même en acide sulfurique. On peut admettre que cette solution renferme le véritable acide sulfureux.



$$\underset{\text{Acide sulfureux.}}{SO^3H^2} + O = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2}$$

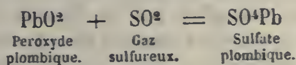
L'acide sulfureux réduit une foule de corps oxygénés. Il s'empare, à la température ordinaire, de l'oxygène de l'acide iodique et met l'iode en liberté ; mais celui-ci disparaît de nouveau par l'addition d'un excès d'acide sulfureux : il se forme alors de l'acide iodhydrique et de l'acide sulfurique.



$$\underset{\text{Acide sulfureux.}}{SO^3H^2} + H^2O + I^2 = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2HI}$$

Il décolore la solution pourpre de permanganate de potassium, avec formation de sulfate manganeux et de sulfate de potassium. Il convertit l'acide arsénique en acide arsénieux. Dans toutes ces réactions, il se transforme en acide sulfurique. En voici une autre analogue aux précédentes et digne d'intérêt.

Expérience. Je fais passer dans une cloche remplie de gaz sulfureux et renversée sur la cuve à mercure du bioxyde de plomb ; celui-ci absorbe aussitôt le gaz sulfureux et se convertit en une poudre blanche qui est du sulfate plombique.



$$\underset{\text{Peroxyde plombique.}}{PbO^2} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} = \underset{\text{Sulfate plombique.}}{SO^4Pb}$$

Le chlore peut s'unir directement à l'anhydride sulfureux.

Lorsqu'on expose à l'action directe et prolongée du soleil un mélange à volumes égaux de chlore et d'anhydride sulfureux, les deux gaz se combinent pour former un liquide possédant une odeur suffocante, c'est le *chlorure de sulfuryle*. Sa densité est égale à 1,66 et son point d'ébullition est situé à 77°. On peut l'envisager comme de l'acide sulfurique anhydre, dont 1 atome d'oxygène aurait été remplacé par 2 atomes de chlore. Aussi M. Regnault, qui l'a découvert, l'a-t-il nommé acide chlorosulfurique.

$SO^3 = (SO^2)''O$ = oxyde de sulfuryle, acide sulfurique anhydre.
$SO^2Cl^2 = (SO^2)''Cl^2$ = chlorure de sulfuryle, acide chlorosulfurique.

Dans ces réactions, où l'anhydride sulfureux fixe directement soit 1 atome d'oxygène, soit 2 atomes de chlore, il joue le rôle d'un corps simple, d'un *radical composé*, et ce radical est *diatomique*, parce qu'il s'unit à 2 atomes de chlore ou à 1 atome d'oxygène, qui équivaut à 2 atomes de chlore. Dans les formules précédentes, le caractère diatomique du radical sulfuryle (SO^2) est exprimé par les accents ″.

L'acide sulfureux décolore diverses matières végétales et animales.

Expérience. Je plonge dans une solution de gaz sulfureux un bouquet de violettes et je les vois blanchir au bout de quelques instants.

Dans les arts, on se sert de l'acide sulfureux pour blanchir la laine.

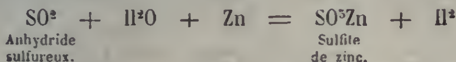
ACIDE HYDROSULFUREUX.



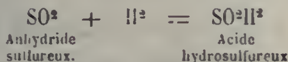
SO^2H^2

L'acide sulfureux qui réduit une foule de corps est réduit à son tour lorsqu'on fait réagir le zinc sur sa solution aqueuse. On obtient alors une liqueur jaune qui décolore énergiquement l'indigo et la teinture de tournesol. (Schönbein.) M. Schützenberger a montré que la liqueur douée de ces propriétés décolorantes renferme le sel de zinc d'un nouvel acide du soufre qu'il nomme *hydrosulfureux*. Cet acide se forme, en effet, par la fixation de l'hydrogène sur l'acide sulfureux anhydre. La solution de cet acide agissant sur le zinc, il tend à se dégager, en effet, de l'hydrogène lequel se fixe sur une autre portion de l'acide sulfureux, de manière à la convertir

n acide hydrosulfureux. La formation de cet acide est donc représentée par les équations suivantes :



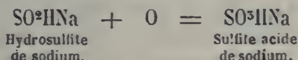
$$\underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + H^2O + Zn = \underset{\text{Sulfite de zinc.}}{SO^3Zn} + H^2$$



$$\underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + H^2 = \underset{\text{Acide hydrosulfureux}}{SO^2H^2}$$

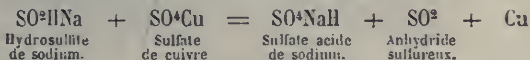
Traité par l'acide sulfurique très-étendu, il donne une liqueur l'un beau jaune orangé foncé, douée d'un pouvoir décolorant intense. Cette liqueur renferme l'acide hydrosulfureux. Elle se rouble bientôt et laisse déposer du soufre.

Cet acide est peu stable. Son sel de sodium l'est davantage Ce lernier a pour composition SO^2HNa. Il absorbe facilement l'oxygène le l'air, en se convertissant en sulfite acide de sodium.



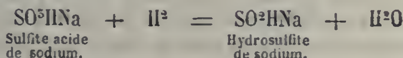
$$\underset{\text{Hydrosulfite de sodium.}}{SO^2HNa} + O = \underset{\text{Sulfite acide de sodium.}}{SO^3HNa}$$

Cette oxydation est aussi provoquée par l'intervention de certains sels métalliques, tels que ceux de cuivre, de mercure, de plomb. Dans ce cas, le métal est réduit et se précipite, et l'hydrosulfite se transforme en anhydride sulfureux.



$$\underset{\text{Hydrosulfite de sodium.}}{SO^2HNa} + \underset{\text{Sulfate de cuivre}}{SO^4Cu} = \underset{\text{Sulfate acide de sodium.}}{SO^4NaH} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + Cu$$

L'hydrosulfite de sodium peut s'obtenir par l'électrolyse d'une solution de sulfite acide de sodium. Dans ce cas, l'hydrogène au lieu de se dégager au pôle négatif, se porte sur le sulfite et le transforme en hydrosulfite :



$$\underset{\text{Sulfite acide de sodium.}}{SO^3HNa} + H^2 = \underset{\text{Hydrosulfite de sodium.}}{SO^2HNa} + H^2O$$

ANHYDRIDE SULFURIQUE OU ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.



SO^3

Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). . 40
Poids de la molécule SO^3 (poids de 2 vol.). 80

Il se forme par la fixation de l'oxygène sur le gaz sulfureux sec, en présence de l'éponge de platine (p. 99).

Pour le préparer, on chauffe doucement dans une cornue de l'acide sulfurique fumant ou de Nordhausen. Il s'en dégage des vapeurs que l'on reçoit dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant : elles s'y condensent sous forme d'une masse blanche, d'apparence fibreuse et douée d'un éclat soyeux.

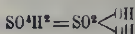
L'anhydride sulfurique bout de 30° à 35°. A la température ordinaire, il répand à l'air d'épaisses vapeurs blanches dues à la condensation de l'humidité atmosphérique. Sa propriété la plus frappante est son affinité énergique pour l'eau.

Lorsqu'on projette de l'anhydride sulfurique dans de l'eau, la combinaison des deux corps s'accomplit avec une telle énergie, qu'une portion de l'eau est subitement vaporisée ; de là un bruissement analogue à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau.

La réaction donne naissance à de l'acide sulfurique hydraté.

L'anhydride sulfurique peut s'unir directement au soufre pour former le sesquioxyde de soufre, corps solide, cristallisable et coloré en vert bleuâtre. $SO^3 + S = S^2O^3$ (Weber).

ACIDE SULFURIQUE.



$$SO^4H^2 = SO^2 \langle {}^{OH}_{OH}$$

Poids moléculaire. . . . .

Cet acide, connu depuis des siècles, s'obtenait autrefois par la distillation du vitriol de fer. L'industrie, qui en consomme des quantités immenses, le fabrique aujourd'hui à peu de frais dans de vastes appareils connus sous le nom de *chambres de plomb*.

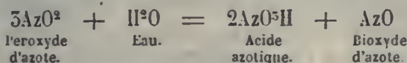
On y fait arriver du gaz sulfureux : il y rencontre de l'acide azotique qu'il désoxyde.



$$SO^2 + 2AzO^3H = SO^4H^2 + 2AzO^2$$

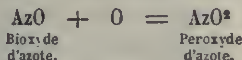
Gaz sulfureux. — Acide azotique. — Acide sulfurique. — Peroxyde d'azote

Les produits de cette première réaction sont donc de l'acide sulfurique et du peroxyde d'azote (vapeurs rouges); mais celui-ci est décomposé par de la vapeur d'eau qu'on injecte dans les chambres, l'acide azotique est régénéré et il se forme du bioxyde d'azote.



$$3AzO^2 + H^2O = 2AzO^3H + AzO$$

Mais le bioxyde d'azote n'est point perdu; il fixe l'oxygène de l'air contenu dans les chambres pour redevenir peroxyde d'azote.



$$AzO + O = AzO^2$$

A son tour, ce dernier, sans cesse reformé, reproduit sans cesse sous l'influence de l'eau, de l'acide azotique et du bioxyde d'azote, et le gaz sulfureux, qui arrive continuellement dans les chambres, y trouve toujours l'acide azotique régénéré et prêt à le convertir en acide sulfurique. C'est un cercle d'opérations qui, théoriquement, ne donne lieu à aucun résidu, et qui permet une transformation continue de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique.

En définitive, c'est l'oxygène de l'air, sans cesse absorbé par le bioxyde d'azote, qui fait les frais de cette oxydation du gaz sulfureux; l'acide azotique en est l'agent direct; le bioxyde d'azote en est l'intermédiaire, car il est le véhicule de l'oxygène.

La figure 37 représente une coupe générale des chambres de plomb dans lesquelles s'effectuent les opérations que l'on vient d'indiquer.

On brûle le soufre dans deux fourneaux accouplés A A. La chaleur dégagée est employée à chauffer l'eau dans les chaudières superposées au foyer et d'où la vapeur est distribuée dans les chambres par un système de tubes *c d*. Le gaz sulfureux s'élève avec un grand excès d'air dans les tuyaux B B et se rend d'abord dans un tambour en plomb C. Sur les tablettes inclinées qui y sont disposées, coule une nappe mince d'acide sulfurique, chargé de produits nitreux. Les gaz se rendent ensuite successivement dans une première chambre C; puis dans la chambre D, où ils rencontrent l'acide azotique, qui tombe en nappes minces et par une double cascade E E, de manière à présenter une large surface au gaz sulfureux. L'acide sulfurique, qui se forme et qui se condense dans cette chambre, est chargé de

produits azotés. On le fait couler par un conduit incliné dans la chambre C, où il rencontre un excès d'acide sulfureux, et qui porte le nom de *dénitrificateur*.

Au sortir de la chambre D, le gaz sulfureux, l'excès d'air et la vapeur du peroxyde d'azote se rendent dans la grande chambre H H, qui reçoit plusieurs jets de vapeur d'eau. C'est là que se forme la plus grande partie de l'acide sulfurique, et la réaction se complète dans une dernière chambre. Dans notre figure, ces deux chambres sont coupées. En quittant la dernière, les gaz traversent un réfrigérant, où la condensation s'achève. Enfin ils sont dirigés dans un tambour en plomb R, rempli de coke, sur lequel sont déversés de minces filets d'acide sulfurique sortant du réservoir O. Cet acide se charge de produits nitreux et descend par le tube *ba* dans le réservoir *i*, situé près du fourneau.

Dès que ce réservoir est plein, on ferme le robinet *r* et on ouvre le robinet *r'*. On donne ainsi accès à la vapeur d'eau, dont la pression fait monter l'acide dans le réservoir supérieur *g*, qui sert à alimenter le premier tambour. Le gaz qui s'échappe du dernier tambour est de l'azote chargé d'une quantité insignifiante de gaz nitreux et peut-être d'une petite quantité de protoxyde d'azote.

L'acide qui sort des chambres de plomb n'est point suffisamment concentré. Il ne marque que 50° à l'aréomètre de Baumé. On le chauffe d'abord dans des bassines de plomb jusqu'à ce qu'il marque 60°, et l'on achève la concentration dans de grandes cornues de platine. On débarrasse ainsi l'acide sulfurique de l'eau qu'il renferme en excès et qui se volatilise. Il reste un acide marquant 66° et présentant une densité de 1,842.

Nous devons ajouter que, depuis quelques années, on brûle dans beaucoup de fabriques des pyrites, qui dégagent, par leur combustion, du gaz sulfureux, et laissent un résidu d'oxyde ferrique.

Purification de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique du commerce renferme souvent des impuretés. Il tient en dissolution une petite quantité de sulfate de plomb, provenant de l'attaque des bassines. Il est chargé de produits nitreux et quelquefois d'acide arsénique, dans le cas où des pyrites arsenicales ont été employées à sa préparation. Pour le débarrasser de ces corps étrangers, on peut se contenter de le distiller. Les produits nitreux se dégagent d'abord et se trouvent dans les premières portions distillées qu'on rejette. Ce qui passe ensuite est de l'acide sulfurique pur. Le sulfate plombique et l'acide



Fig. 37

arsénique restent dans la cornue avec les dernières portions de l'acide, qu'on ne distille pas.

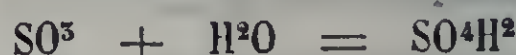
L'opération s'exécute dans une cornue de verre communiquant avec un ballon qu'on refroidit. On chauffe cette cornue latéralement, à l'aide d'une grille annulaire. On évite ainsi des soubresauts dangereux. Il est bon de placer dans la cornue quelques fils de platine et de la recouvrir d'un dôme en tôle.

Constitution de l'acide sulfurique. — L'oxygène se fixant directement sur le gaz sulfureux pour former de l'anhydride sulfurique, on peut considérer celui-ci comme l'oxyde de sulfuryle



$$SO^2O$$

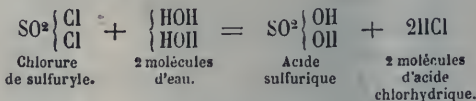
L'acide sulfurique ordinaire est l'hydrate de cet oxyde.



$$SO^3 + H^2O = SO^4H^2$$

L'expérience suivante indique les relations qui existent entre les éléments dont se compose cet hydrate sulfurique.

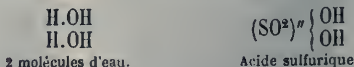
Expérience. Je verse dans l'eau du chlorure de sulfuryle : il disparaît et donne naissance à de l'acide sulfurique et à de l'acide chlorhydrique.



$$SO^2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + \begin{cases}HOH\\HOH\end{cases} = SO^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2HCl$$

Chlorure de sulfuryle. — 2 molécules d'eau. — Acide sulfurique — 2 molécules d'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique a donc pris naissance par suite de la décomposition de 2 molécules d'eau, dont 2 atomes d'hydrogène ont été enlevés par 2 atomes de chlore, tandis que le groupe SO^2 (p. 98) s'est substitué à ces 2 atomes d'hydrogène. On peut dire, en donnant à cette réaction une interprétation très-naturelle, que l'acide sulfurique dérive de 2 molécules d'eau, par la substitution du radical diatomique sulfuryle $(SO^2)''$ à 2 atomes d'hydrogène ;

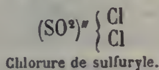


$$\begin{matrix}H.OH\\H.OH\end{matrix} \qquad (SO^2)''\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

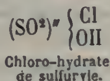
2 molécules d'eau. — Acide sulfurique

Si l'on compare la composition de l'acide sulfurique à celle du chlorure de sulfuryle qui lui a donné naissance, dans cette expérience, on voit que l'un et l'autre composés renferment le même noyau ou radical SO^2, et qu'à la place des 2 atomes de chlore du chlorure l'acide renferme deux groupes OH. Le groupe OH est un

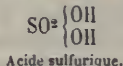
reste qui représente une molécule d'eau moins 1 atome d'hydrogène, et qu'on nomme *oxhydryle*. L'acide sulfurique est formé par un noyau ou radical sulfuryle uni à deux oxhydryles qui remplacent les 2 atomes de chlore du chlorure de sulfuryle. M. Williamson a fait connaître un composé intermédiaire dans lequel le radical sulfuryle est uni à la fois à un atome de chlore et à un groupe oxhydryle.



Chlorure de sulfuryle.



Chloro-hydrate de sulfuryle.



Acide sulfurique.

Propriétés physiques. — L'acide sulfurique est un liquide incolore, oléagineux. Sa densité est égale à 1,842 à 12° (Marignac). Son point d'ébullition est situé à 325°. Il se solidifie à — 34°. Lorsqu'on le fait cristalliser à plusieurs reprises à une basse température, en ayant soin de décanter chaque fois la partie demeurée liquide, on modifie le point de fusion qui s'élève graduellement à + 10°,5, où il se maintient. L'acide solide et fusible à + 10°,5 constitue, d'après M. Marignac, le véritable acide sulfurique $SO^3,H^2O = SO^4H^2$.

Chauffé vers 40°, il émet quelques fumées. Entre cette température et 290°, il laisse dégager une petite quantité d'acide sulfurique anhydre. A 290° il commence à bouillir ; mais son point d'ébullition ne tarde pas à s'élever à 338°, où il reste stationnaire. Telles sont, d'après M. Marignac, les propriétés du véritable acide sulfurique monohydraté. L'acide purifié par simple distillation et bouillant à 325° renfermerait, d'après ce chimiste, une petite quantité d'eau.

Propriétés chimiques. — Exposé à la chaleur rouge, l'acide sulfurique se dédouble en gaz sulfureux, en oxygène et en eau



$$SO^4H^2 = SO^2 + O + H^2O$$

Un grand nombre de corps avides d'oxygène opèrent la réduction de l'acide sulfurique lorsqu'on les chauffe avec cet acide. Ainsi le soufre le convertit en gaz sulfureux et devient gaz sulfureux lui-même.



$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2SO^4H^2} + S = \underset{\text{Gaz sulfureux}}{3SO^2} + 2H^2O$$

Nous avons déjà fait connaître l'action que le charbon et le mercure exercent, à chaud, sur cet acide. Nous savons que le fer et le zinc décomposent l'acide sulfurique étendu d'eau avec dégagement d'hydrogène et formation d'un sulfate (p. 46).

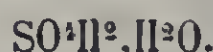
L'acide sulfurique est un corps très-avide d'eau. Lorsqu'on mêle brusquement quatre parties d'acide sulfurique avec une partie d'eau,

la température s'élève au-dessus de 100°. Si l'on opère avec des quantités considérables, l'expérience n'est pas sans danger et exige de la prudence.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau se manifeste dans une foule de réactions. En voici une où elle est assez puissante pour engendrer de l'eau.

Lorsqu'on arrose un morceau de sucre avec l'acide sulfurique, il noircit et se charbonne au bout de quelques minutes. Le sucre ne renferme point d'eau toute formée, mais il contient, indépendamment du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau. Celle-ci prend donc naissance sous l'influence de l'acide sulfurique, et il reste une matière charbonneuse.

Cette eau, que l'acide sulfurique absorbe avec tant d'énergie, joue sans doute, en s'unissant à l'acide, un rôle analogue à l'eau de cristallisation que certains sels anhydres peuvent fixer. En effet, lorsqu'on expose à une température voisine de 0° de l'acide sulfurique, auquel on a ajouté 18,3 pour 100 de son poids d'eau, on voit se former de gros cristaux prismatiques qui se maintiennent solides jusqu'à + 7° ou + 8°. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule

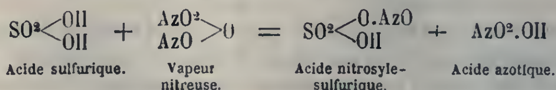


$$SO^4H^2,H^2O.$$

Ils constituent un acide sulfurique bihydraté, car ils résultent de la fixation de 2 molécules d'eau sur 1 molécule d'anhydride sulfurique.

L'acide sulfurique le plus concentré possible marque 66° au pèse-acide de Baumé.

Lorsqu'on dirige dans de l'acide sulfurique concentré un courant de vapeur nitreuse (page 163), on obtient un produit solide, cristallin, qui se dépose quelquefois dans les chambres de plomb, et qui est connu depuis longtemps sous le nom de cristaux des chambres. C'est l'acide nitrosyle-sulfurique.

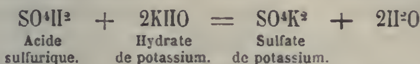


$$SO^2{<}{OH \atop OH} + {AzO^2 \atop AzO}{>}O = SO^2{<}{O.AzO \atop OH} + AzO^2.OH$$

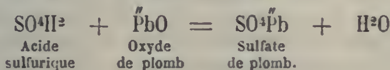
Acide sulfurique. Vapeur nitreuse. Acide nitrosyle-sulfurique. Acide azotique.

Il est ainsi nommé parce qu'il représente de l'acide sulfurique dont un atome d'hydrogène est remplacé par le radical nitrosyle AzO (page 171).

L'acide sulfurique est bibasique, c'est-à-dire qu'il renferme 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. Cet échange d'atomes a lieu lorsqu'on traite l'acide sulfurique par un hydrate tel que la potasse, ou par un oxyde comme l'oxyde de plomb.



$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2KHO} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{SO^4K^2} + 2H^2O$$



$$\underset{\text{Acide sulfurique}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Oxyde de plomb}}{\overset{''}{Pb}O} = \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{SO^4\overset{''}{Pb}} + H^2O$$

En saturant la potasse ou l'hydrate de potassium, l'acide sulfurique se convertit en sulfate de potassium, et l'on voit que 2 atomes de potassium remplacent dans ce sel les 2 atomes d'hydrogène de l'acide sulfurique. Dans le cas de l'oxyde plombique, au contraire, cette saturation, qui n'est qu'une double décomposition, s'accomplit de telle sorte, qu'un seul atome de plomb remplace les 2 atomes d'hydrogène. On exprime ce fait en disant que le métal plomb est *diatomique*, et on le marque dans la formule par les accents ″ superposés au symbole du plomb.

On reconnaît l'acide sulfurique aux réactions suivantes :

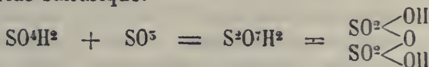
Il forme, dans la solution des sels barytiques, un précipité pulvérulent blanc, insoluble dans l'acide azotique froid ou bouillant. C'est du sulfate barityque. Ce sulfate se convertit en sulfure lorsqu'on le calcine au rouge blanc, aprés l'avoir mêlé avec un excès de charbon.



$$\underset{\text{Sulfate barytique.}}{SO^4Ba} + 4C = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{4CO} + \underset{\text{Sulfure de baryum.}}{BaS}$$

ACIDE SULFURIQUE FUMANT (AC. PYROSULFURIQUE.

On peut l'envisager comme une combinaison d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique.



$$SO^4H^2 + SO^3 = S^2O^7H^2 = \begin{matrix} SO^2<^{OH}_{O} \\ SO^2<_{OH} \end{matrix}$$

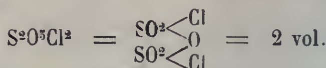
C'est un liquide oléagineux, légèrement coloré en brun. Il se prend à 0° en une masse cristalline feuilletée. Il répand à l'air des fumées blanches. Chauffé, il se dédouble en anhydride sulfurique et en acide sulfurique ordinaire.

On l'obtient dans les arts par la distillation du sulfate ferreux,

préalablement transformé par le grillage en sous-sulfate ferrique.

Le résidu de la distillation constitue le colcothar ou oxyde ferrique Fe^2O^3.

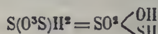
Il existe des sels correspondant à l'acide pyrosulfurique. Tel est le pyrosulfate de potassium $S^2O^7K^2$. On connaît aussi le chlorure de pyrosulfuryle



$$S^2O^5Cl^2 = \begin{matrix} SO^2\!<^{Cl}_{O} \\ SO^2\!<_{Cl} \end{matrix} = 2 \text{ vol.}$$

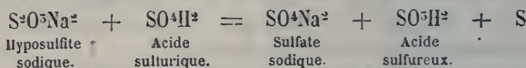
C'est un liquide dense bouillant à 153° et que l'eau décompose en acides sulfurique et chlorhydrique.

ACIDE HYPOSULFUREUX OU SULFOSULFURIQUE.



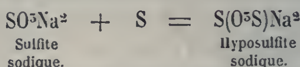
$$S(O^3S)H^2 = SO^2\!<^{OH}_{SH}$$

On ne le connaît pas à l'état libre. Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique l'hyposulfite de sodium, l'acide hyposulfureux mis en liberté se dédouble en acide sulfureux et en soufre.



$$\underset{\text{Hyposulfite sodique.}}{S^2O^3Na^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Sulfate sodique.}}{SO^4Na^2} + \underset{\text{Acide sulfureux.}}{SO^3H^2} + S$$

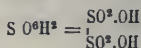
L'hyposulfite sodique prend naissance lorsqu'on fait bouillir du soufre avec du sulfite de sodium.



$$\underset{\text{Sulfite sodique.}}{SO^3Na^2} + S = \underset{\text{Hyposulfite sodique.}}{S(O^3S)Na^2}$$

C'est un sel très-soluble, qui forme des cristaux volumineux.

ACIDE HYPOSULFURIQUE.



$$S\,O^6H^2 = \begin{matrix} SO^2.OH \\ | \\ SO^2.OH \end{matrix}$$

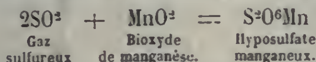
Si l'acide sulfurique fumant représente une combinaison d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique, l'acide hyposulfurique peut être envisagé comme résultant de l'union de l'acide sulfurique avec l'anhydride sulfureux.

SO^3,SO^4H^2 acide sulfurique fumant.

SO^2,SO^4H^2 acide hyposulfurique.

Préparation. On le prépare à l'aide de l'hyposulfate manganeux,

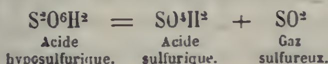
qui prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz sulfureux dans de l'eau froide tenant en suspension du bioxyde de manganèse.



$$\underset{\text{Gaz sulfureux}}{2SO^2} + \underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} = \underset{\text{Hyposulfate manganeux.}}{S^2O^6Mn}$$

L'hyposulfate manganeux est converti en hyposulfate de baryum, par double décomposition, à l'aide du sulfure de baryum; la liqueur, séparée par filtration du sulfure de manganèse, est exactement décomposée par l'acide sulfurique étendu d'eau. Il se précipite du sulfate de baryum, et l'acide hyposulfurique, mis en liberté, reste en dissolution. La liqueur filtrée, étant concentrée dans le vide, l'acide hyposulfurique reste.

Propriétés. — C'est un liquide sirupeux, très-acide, d'une densité de 1,347. Il est peu stable. Lorsqu'on le fait bouillir il se dédouble en acide sulfurique et en gaz sulfureux.



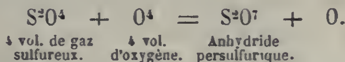
$$\underset{\text{Acide hyposulfurique.}}{S^2O^6H^2} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2}$$

ANHYDRIDE PERSULFURIQUE.



S^2O^7

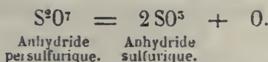
Ce corps a été découvert par M. Berthelot, qui l'a obtenu à l'état pur et anhydre en faisant agir l'effluve électrique à forte tension sur un mélange à volumes égaux de gaz sulfureux et d'oxygène, l'un et l'autre absolument secs. Il se forme de l'anhydride persulfurique et il reste un résidu d'oxygène.



$$\underset{\text{4 vol. de gaz sulfureux.}}{S^2O^4} + \underset{\text{4 vol. d'oxygène.}}{O^4} = \underset{\text{Anhydride persulfurique.}}{S^2O^7} + O.$$

A l'état de pureté ce corps est solide à la température ordinaire et se présente tantôt en cristaux grenus, tantôt en aiguilles transparentes, minces, flexibles. Quelquefois il demeure liquide.

Il est peu stable et se décompose spontanément, lorsqu'on le conserve pendant quinze jours. Chauffé, il se décompose rapidement en anhydride sulfurique et en oxygène.

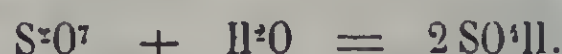


$$\underset{\text{Anhydride persulfurique.}}{S^2O^7} = \underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{2SO^3} + O.$$

L'eau le dissout avec formation de fumées épaisses et avec une

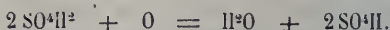
vive effervescence due à un dégagement d'oxygène. La liqueur renferme alors de l'acide sulfurique. En même temps il se forme une petite quantité d'acide persulfurique $S^2O^8H^2$ ou SO^4H, qui ne tarde pas à se décomposer en acide sulfurique et en oxygène.

Cet acide persulfurique, très-instable, serait analogue à l'acide permanganique et se formerait en vertu de la réaction suivante :



$$S^2O^7 + H^2O = 2\,SO^4H.$$

D'après M. Berthelot l'acide persulfurique prend naissance par l'électrolyse de solutions concentrées d'acide sulfurique. Il se formerait aussi lorsqu'on mélange avec précaution une solution d'eau oxygénée avec de l'acide sulfurique étendu d'une petite quantité d'eau.



$$2\,SO^4H^2 + O = H^2O + 2\,SO^4H.$$

Il n'est pas certain que la formule SO^4H représente la composition d'une molécule d'acide persulfurique. Il est possible qu'il faille doubler cette formule comme nous l'avons dit plus haut. Mais dans l'état actuel de nos connaissances, il est impossible de se prononcer sur ce point.

SÉLÉNIUM ET TELLURE.

Ces deux corps simples, qui sont rares, offrent une grande analogie avec le soufre.

Le *sélénium* a été découvert par Berzelius, qui l'a rencontré dans certaines pyrites de Suède. Comme le soufre, le sélénium forme deux modifications allotropiques, l'une cristalline, l'autre vitreuse et amorphe. Cristallin, il fond graduellement à partir de 217°, et ne liquéfie qu'à 250°, d'après M. Regnault ; il forme en se refroidissant rapidement une masse d'un brun foncé. Sa densité est de 4,8 lorsqu'il est cristallisé, de 4,3 lorsqu'il est vitreux. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il s'enflamme, brûle avec une flamme bleue et se convertit en anhydride sélénieux SeO^2. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfureux à une solution d'acide sélénieux, ce dernier est réduit : il se forme de l'acide sulfurique et le sélénium se précipite sous forme de flocons rouge brun. Sa combinaison avec l'hydrogène est un gaz incolore doué d'une odeur fétide et irritante.

Le *tellure*, plus rare encore que le sélénium, se rencontre, combiné à l'or et à d'autres métaux, dans certains minéraux de Transylvanie et de Hongrie. Il possède l'apparence extérieure et l'éclat d'un métal. Sa couleur est d'un blanc argentin. Sa densité est égale à 6,25. Il

fond vers + 500° et peut être volatilisé au rouge blanc dans un courant d'hydrogène. Il possède une grande tendance à cristalliser. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme d'un bleu verdâtre, en formant de l'anhydride tellureux TeO^2. Sa combinaison avec l'hydrogène est un gaz doué d'une odeur analogue à celle de l'hydrogène sulfuré.

Le tableau suivant montre l'analogie des principales combinaisons du soufre, du sélénium et du tellure :

H^2S Hydrogène sulfuré.	H^2Se Hydrogène sélénié.	H^2Te Hydrogène telluré.
SO^2 Anhydride sulfureux.	SeO^2 Anhydride sélénieux.	TeO^2 Anhydride tellureux.
SO^3 Anhydride sulfurique.	$[SeO^3]$ Anhydride sélénique.	TeO^3 Anhydride tellurique
$[SO^3H^2]$ Acide sulfureux.	SeO^3H^2 Acide sélénieux.	TeO^3H^2 Acide tellureux.
SO^4H^2 Acide sulfurique.	SeO^4H^2 Acide sélénique.	TeO^4H^2 Acide tellurique.

CHLORE

$Cl = 35,5$

Densité rapportée à l'air.	2,44
Densité rapportée à l'hydrogène.	35,5
Poids atomique (poids de 1 volume).	35,5
Poids de la molécule Cl Cl (poids de 2 volumes). . . .	71

Découvert par Scheele en 1774, reconnu comme corps simple par Gay-Lussac et Thenard en 1809, par H. Davy en 1810.

Préparation. — On introduit dans un ballon 1 partie de peroxyde de manganèse réduit en poudre et l'on ajoute 6 parties d'acide chlorhydrique du commerce. La réaction commence à froid et donne lieu à un dégagement de gaz chlore, qu'on recueille dans des flacons remplis d'eau ou mieux d'eau salée. Dès que le dégagement de gaz se ralentit, on chauffe doucement.

Veut-on préparer du chlore sec ? On dirige le gaz, préalablement lavé, dans un tube horizontal renfermant des fragments de chlorure de calcium, et de là, au moyen d'un tube recourbé à angle droit, dans un flacon sec. Le chlore, plus dense que l'air, chasse peu à peu celui-ci et finit par remplir le flacon tout entier (*fig.* 38). On

reconnaît qu'il en est ainsi lorsque ce dernier a pris, dans toute sa hauteur, une teinte jaune.

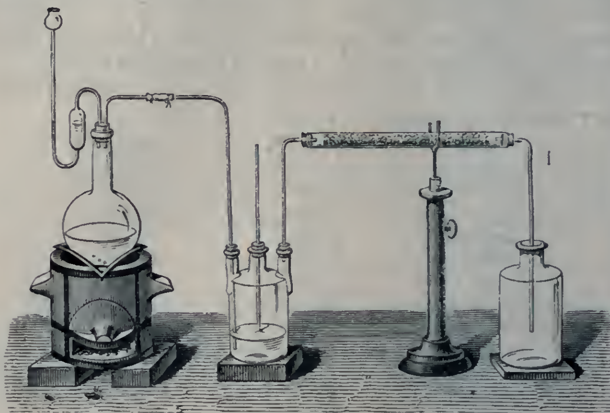
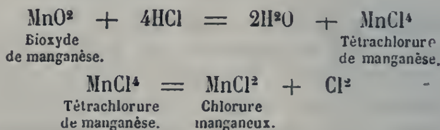


Fig. 38.

S'agit-il de préparer une solution de chlore dans l'eau? On dirige le gaz dans plusieurs flacons de Woulf renfermant de l'eau, et dont le premier sert à laver le gaz (*fig.* 39).

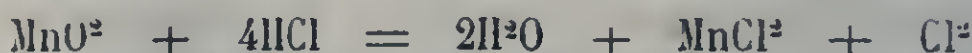
Dans la réaction qui donne naissance au chlore, le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique échangent leurs éléments. Il se forme de l'eau, et le perchlorure de manganèse, qui correspond au peroxyde, n'existant pas ou étant fort peu stable, se dédouble en chlorure manganeux et en chlore.



$$\underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} + 4HCl = 2H^2O + \underset{\text{Tétrachlorure de manganèse.}}{MnCl^4}$$

$$\underset{\text{Tétrachlorure de manganèse.}}{MnCl^4} = \underset{\text{Chlorure manganeux.}}{MnCl^2} + Cl^2$$

Si l'on élimine le terme $MnCl^4$, la réaction définitive est exprimé par l'équation



$$MnO^2 + 4HCl = 2H^2O + MnCl^2 + Cl^2$$

Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, doué d'une odeur forte et très-irritante. Un litre de ce gaz pèse $3^{gr},16$.

Le chlore est coercible et peut être liquéfié à + 15°, par une pression de 4 atmosphères. On réalise facilement cette liquéfaction en opérant de la manière suivante :

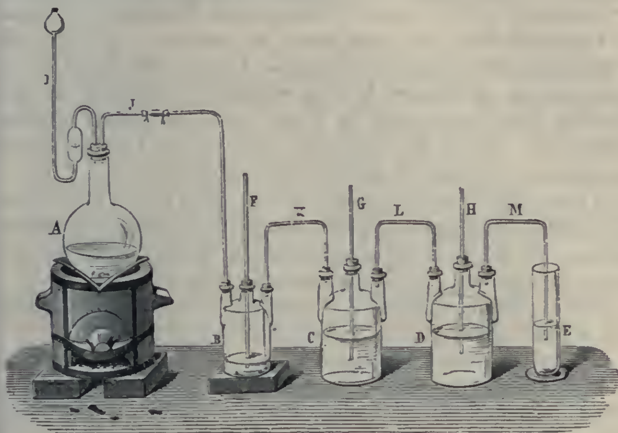


Fig. 39.

Dans un tube en verre épais, fermé à un bout et coudé au milieu on introduit des cristaux d'hydrate de chlore, puis on ferme l'autre bout à la lampe (*fig.* 40).

On chauffe au bain-marie la branche qui renferme les cristaux et l'on refroidit l'autre branche. L'hydrate de chlore se change en eau et en chlore, dont la plus grande partie se dégage et se réduit, sous l'effort de sa propre pression, en un liquide jaune foncé qui se rassemble dans le bout refroidi (Faraday).



Fig. 40.

Propriétés chimiques. — Le chlore se dissout dans l'eau. 1 vol. d'eau dissout 3 vol. de chlore à 8°; 2^{vol},42 à 17°. La solution saturée est jaune. Lorsqu'on l'expose à 0°, elle laisse déposer des cristaux qui constituent un hydrate de chlore. Ils renferment 27,7 de chlore et 72,3 pour 100 d'eau (Faraday).

Cette composition répond à la formule $Cl^2 + 10H^2O$.

Le chlore est doué d'affinités puissantes. Il s'unit directement à la plupart des corps simples, et cette union s'accomplit souvent avec une telle énergie, qu'il en résulte un dégagement de chaleur lumineuse.

Expérience. Dans un flacon rempli de chlore sec, je projette de l'arsenic ou de l'antimoine en poudre. Les parcelles noires de ces corps simples deviennent de vives étincelles au moment où elles tombent dans l'atmosphère du flacon. D'épaisses fumées blanches remplissent celui-ci, et, débordant, s'élèvent dans l'air. Il se forme du chlorure d'arsenic ou du chlorure d'antimoine.

Si l'on plonge dans une atmosphère de chlore sec un morceau de phosphore déposé dans une petite capsule, il s'enflamme spontanément, et les parois du flacon se recouvrent bientôt d'un dépôt jaunâtre et cristallin ; c'est du perchlorure de phosphore $PhCl^5$.

Mais la puissance chimique du chlore se manifeste surtout dans son action sur l'hydrogène et les composés hydrogénés.

Si l'on fait un mélange, à volumes égaux, d'hydrogène et de chlore, et qu'on en approche une bougie allumée, la combinaison des deux corps s'accomplit instantanément et avec explosion. Il suffit d'exposer un tel mélange à l'action directe des rayons solaires pour qu'il détone avec violence, et l'on peut remplacer, dans cette curieuse expérience, la lumière solaire par la flamme du magnésium ou par celle du sulfure de carbone.

Telle est l'affinité du chlore pour l'hydrogène qu'il décompose tous les corps hydrogénés, à l'exception des acides chlorhydrique et fluorhydrique. Dissous dans l'eau, il décompose lentement ce liquide sous l'influence des rayons solaires, en s'emparant de l'hydrogène et en mettant l'oxygène en liberté.

Qu'on renverse sur une cuve une éprouvette remplie d'eau chlorée, et qu'on l'expose à l'insolation directe, on verra de petites bulles traverser le liquide et se rassembler au sommet de l'éprouvette : c'est de l'oxygène.

A la température rouge, le vapeur d'eau est rapidement décomposée par le chlore (page 73). L'hydrogène sulfuré lui cède son hydrogène à la température ordinaire.

Toutes les matières organiques renferment de l'hydrogène ; aussi sont-elles généralement modifiées, souvent détruites par le chlore. Les matières colorantes d'origine organique sont décolorées.

Expérience. En versant une solution de chlore dans la teinture

de tournesol, dans du sulfate d'indigo, dans de l'encre, je vois la coloration intense qui est particulière à ces matières disparaître, pour faire place à une teinte jaune ou jaune brunâtre.

Dans les arts, on tire un grand parti de ce pouvoir décolorant du chlore.

Le chlore est aussi un désinfectant efficace. Il décompose l'hydrogène sulfuré. Il détruit les matières odorantes d'origine organique, les effluves qui se forment dans les fermentations putrides. On l'a employé pour désinfecter les fosses d'aisances et comme moyen de purifier l'air dans certaines épidémies.

En résumé, les propriétés décolorantes et désinfectantes du chlore sont dues à la même cause : sa puissante affinité pour l'hydrogène.

Elle peut s'exercer directement sur l'hydrogène de la matière ou aussi sur celui de l'eau qui est toujours présente, et dont l'oxygène mis en liberté oxyde, à l'état naissant, la matière colorante ou odorante généralement d'origine organique.

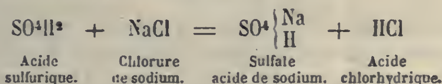
ACIDE CHLORHYDRIQUE.

HCl

Densité rapportée à l'air.	1.247
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).	18,0
Poids de la molécule HCl (poids de 2 volumes).	36,5

Il existe dans les produits gazeux qui se dégagent des volcans.

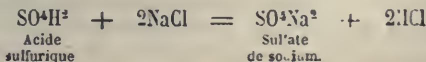
Préparation. — On introduit des fragments de sel marin préalablement fondu dans un ballon muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement, et on y ajoute de l'acide sulfurique concentré. Il se dégage du gaz chlorhydrique, qu'on recueille sur le mercure, et il reste dans le ballon du sulfate acide de sodium.



$$SO^4H^2 + NaCl = SO^4\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right. + HCl$$

Acide sulfurique. — Chlorure de sodium. — Sulfate acide de sodium. — Acide chlorhydrique.

Dans les arts, cette opération se pratique dans des cylindres de fonte A (*fig.* 41) ou dans des fours, à une température très-élevée. Dans ces conditions, il se forme, par l'action d'une molécule d'acide sulfurique sur deux molécules de chlorure de sodium, du sulfate neutre de sodium.



$$SO^4H^2 + 2NaCl = SO^4Na^2 + 2HCl$$

Acide sulfurique — Sulfate de sodium.

Le gaz chlorhydrique qui se dégage est dirigé dans des bonbonnes en grès C, C′, C″ qui contiennent de l'eau. Il s'y dissout et donne l'acide chlorhydrique du commerce, qui doit marquer 22° à l'aréomètre de Baumé.

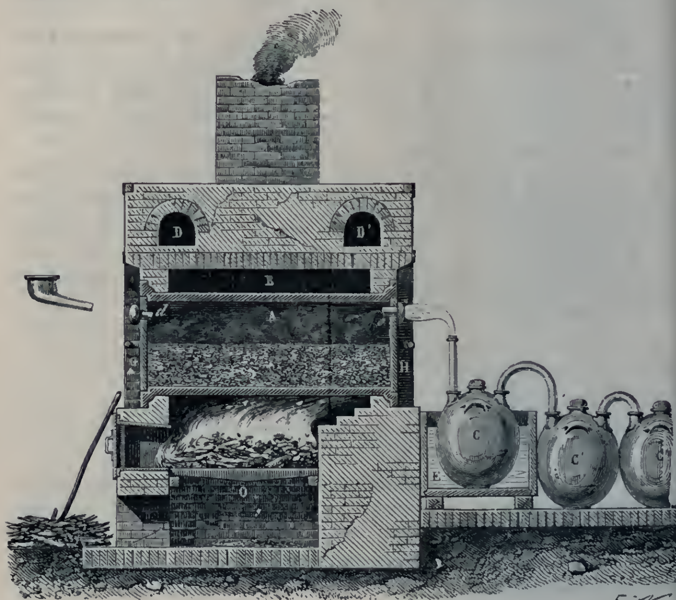


Fig. 41.

Dans les laboratoires, on prépare la solution d'acide chlorhydrique en dirigeant le gaz dans une série de flacons de Woulf (*fig.* 42) entourés d'eau froide, et dont le premier sert à laver le gaz.

Composition de l'acide chlorhydrique. — On la déduit des expériences suivantes :

1° On remplit de chlore sec un petit flacon dont le col est usé à l'émeri (*fig.*43); on remplit d'hydrogène sec un ballon de même capacité, et dont le col, pareillement usé à l'émeri, s'engage dans le col du flacon de manière à le fermer hermétiquement. Les deux vases étant ainsi réunis, on les abandonne pendant quelque temps à la lumière diffuse; les gaz se mêlent et se combinent lentement. Pour achever la

combinaison, on expose l'appareil aux rayons solaires. Lorsque la

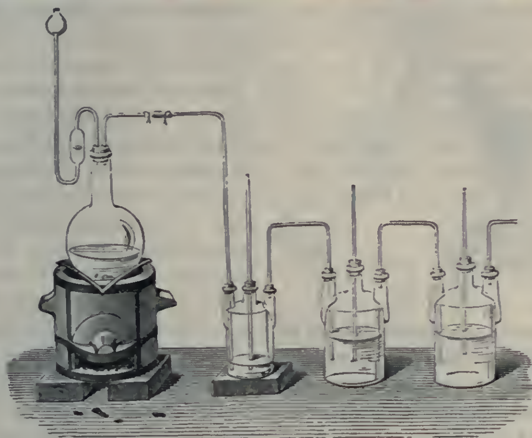


Fig. 42.

teinte du chlore a entièrement disparu, on sépare les deux vases sous la cuve à mercure, et on reconnaît que le volume n'a pas changé. Le chlore et l'hydrogène ont disparu tous deux pour former du gaz chlorhydrique, qui occupe exactement un volume égal à celui des deux gaz. 2 volumes de gaz chlorhydrique renferment donc 1 volume de chlore et 1 volume d'hydrogène, et, si l'on ajoute le poids de 1 volume d'hydrogène (sa densité prise pour unité) au poids de 1 volume de chlore (sa densité rapportée à celle de l'hydrogène), on obtient le poids de 2 volumes d'acide chlorhydrique; et nous savons que ce poids représente le poids de la molécule.

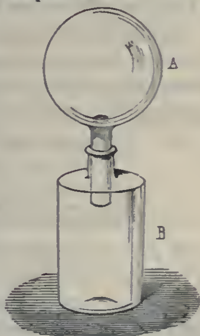


Fig. 43.

	Densités rapportées à l'hydrogène.	Densités rapportées à l'air.
Poids de 1 volume d'hydrogène.	1	0,0693
Poids de 1 volume de chlore..	35,5	2,44
Poids de 2 volumes d'acide chlorhydrique. .	36,5	2,5093

2° Dans une cloche courbe (*fig.* 44) on fait passer 2 volumes de gaz chlorhydrique, puis on y introduit un morceau de sodium et l'on chauffe avec une lampe à alcool. Le sodium s'empare du chlore et met l'hydrogène en liberté. Après le refroidissement, il reste 1 volume d'hydrogène.



Fig. 44.

Cette seconde expérience vérifie la première. Toutes deux prouvent que le chlore et l'hydrogène s'unissent à volumes égaux et sans condensation pour former du gaz chlorhydrique. Un volume de celui-ci renferme donc la matière pondérable qui existait dans $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et dans $\frac{1}{2}$ volume de chlore, et l'on serait ainsi conduit à admettre que les atomes de chlore et d'hydrogène se coupent en deux lorsqu'ils se combinent pour former de l'acide chlorhydrique. Mais une telle supposition serait contraire à l'idée des atomes, qui représentent les plus petites quantités de matière capables d'exister dans une combinaison. Il est donc plus naturel de penser que ce sont 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène qui interviennent pour former du gaz chlorhydrique. Deux volumes de chlore renferment 2 atomes qui constituent une molécule de chlore. De même 2 volumes d'hydrogène renferment 2 atomes qui constituent une molécule d'hydrogène.



2 volumes de chlore
(ClCl = 1 molécule.)

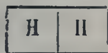


2 volumes d'hydrogène
(HH = 1 molécule.)

Ce sont ces molécules qui se coupent en deux lorsque le chlore se combine avec l'hydrogène : elles échangent leurs atomes, et de cet échange, qui est une double décomposition, résultent 2 molécules d'acide chlorhydrique, occupant exactement le même volume que les deux molécules des gaz simples.



\+



=



\+



2 vol. de chlore.	2 vol. d'hydrogène.	2 vol. d'acide chlorhydrique.	2 vol. d'acide chlorhydrique.

Nous retrouvons ici cette notion que certains corps simples sont formés à l'état libre de 2 atomes de la même espèce, unis dans une seule et même molécule. La force qui les unit n'est point différente de la force chimique. C'est l'affinité qui unit le chlore au chlore dans la molécule du corps libre, l'hydrogène à l'hydrogène dans celle de l'hydrogène libre. La première est du chlorure de chlore, la seconde de l'hydrure d'hydrogène. (Gerhardt.) Lorsque les deux molécules viennent à se rencontrer, l'affinité prépondérante du chlore pour l'hydrogène l'emporte et donne lieu à un échange, à une double décomposition.



$$\mathrm{Cl\,Cl + H\,H = ClH + ClH}$$

A l'état de liberté, le chlore et l'hydrogène sont donc de véritables composés, mais formés de deux atomes de même espèce : cette idée s'applique aussi au brome et à l'iode.

Propriétés physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, doué d'une odeur piquante. Il répand à l'air d'épaisses fumées blanches, en condensant l'humidité atmosphérique. Sous une pression de 40 atmosphères, il se liquéfie.

C'est un des gaz les plus solubles dans l'eau. Voici une expérience qui le prouve.

Expérience. Je plonge dans l'eau une éprouvette de gaz chlorhydrique reposant sur une soucoupe ; une nappe de mercure couvre celle-ci et isole le gaz. Par un mouvement rapide, j'abaisse la soucoupe ; aussitôt l'eau s'élance dans l'éprouvette, comme elle ferait dans le vide. L'expérience exige quelques précautions, car le choc de la colonne d'eau détermine souvent la rupture du vase.

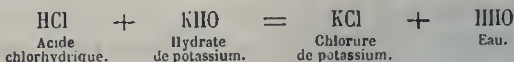
Un volume d'eau peut absorber, à 0°, 500 volumes de gaz chlorhydrique, à la température ordinaire, 480 volumes. En dissolvant le gaz chlorhydrique, l'eau s'échauffe et augmente de volume. La solution saturée à froid possède une densité de 1,21 et renferme en dissolution 42,4 pour 100 de son poids de gaz sec. C'est un liquide incolore qui répand à l'air des vapeurs blanches. Lorsqu'on le chauffe, il perd une partie notable du gaz qu'il tient en dissolution ; mais ce gaz ne se dégage pas en totalité, et, dès que la température a atteint 110°, le liquide passe tout entier à la distillation. On recueille dans le récipient de l'acide chlorhydrique dilué, qui possède une densité de 1,10. (Bineau.)

Propriétés chimiques. — L'acide chlorhydrique est un acide

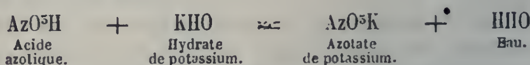
énergique. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Indécomposable par la chaleur, il est décomposé en partie, par une série d'étincelles électriques, en chlore et en hydrogène. Tous les métaux qui décomposent l'eau décomposent l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène et formation d'un chlorure. Tels sont le sodium, le zinc (p. 45), le fer, l'aluminium, l'étain, etc.

L'acide chlorhydrique décompose les hydrates et les oxydes métalliques avec formation d'eau et de chlorure.

Expérience. Dans une solution concentrée de potasse caustique, je verse de l'acide chlorhydrique par petites portions. Le liquide s'échauffe et laisse déposer une poudre cristalline de chlorure de potassium.



L'acide chlorhydrique est donc un véritable acide, bien qu'il ne renferme point d'oxygène, et il est acide, parce qu'il renferme un atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un atome de métal. Dans son action sur la potasse, il ressemble à l'acide azotique qui renferme, lui aussi, un atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un atome de métal.

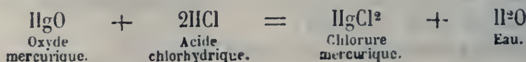


On le voit, les acides sont des composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène, uni à un atome ou à un groupe d'atomes fortement électro-négatif, peut être échangé facilement contre un métal.

Dans l'acide azotique $(AzO^3)H$, le groupe AzO^3 joue le rôle du chlore dans l'acide chlorhydrique ; comme lui, il rend l'hydrogène remplaçable par un métal.

L'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes anhydres est analogue à celle qu'il exerce sur les hydrates.

Dans un tube renfermant de l'oxyde mercurique (*fig.* 45), on fait passer du gaz chlorhydrique, et l'on voit l'oxyde se convertir, en s'échauffant, en une poudre blanche, qui est du chlorure mercurique. En même temps, il se forme de l'eau que l'on peut recueillir dans la boule.



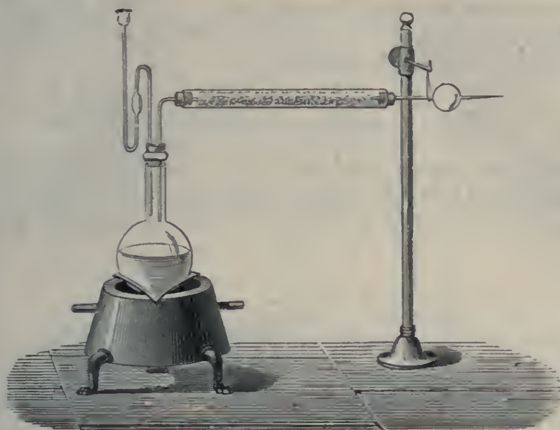


Fig. 45.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE.

Ils sont anhydres ou hydratés.

Les anhydrides du chlore sont les suivants :

Anhydride hypochloreux.	Cl^2O
Anhydride chloreux.	Cl^2O^3
Peroxyde de chlore.	Cl^2O^4

Les acides du chlore sont au nombre de quatre, savoir :

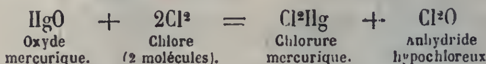
Acide hypochloreux..	$ClOH$
Acide chloreux.	ClO^2H
Acide chlorique	ClO^3H
Acide perchlorique.	ClO^4H

ANHYDRIDE ET ACIDE HYPOCHLOREUX.

Pour préparer l'anhydride hypochloreux (*fig.* 46), on fait passer un courant de chlore sec sur de l'oxyde mercurique (*). On place

(*) On obtient cet oxyde en précipitant une solution de chlorure mercuriqu (sublimé corrosif) par la potasse, lavant et séchant le précipité, puis le chauffant à 300°.

cet oxyde dans un long tube qu'on a soin d'entourer d'eau froide et l'on condense le gaz hypochloreux dans un matras à long col entouré d'un mélange réfrigérant.



$$\underset{\text{Oxyde mercurique.}}{HgO} + \underset{\text{Chlore (2 molécules).}}{2Cl^2} = \underset{\text{Chlorure mercurique.}}{Cl^2Hg} + \underset{\text{Anhydride hypochloreux}}{Cl^2O}$$

L'anhydride hypochloreux se condense sous forme d'un liquide rouge brun. Il bout à 9°,9 (Pebal). Au-dessus de cette température, il constitue une vapeur jaune rougeâtre, dont la densité est égale à

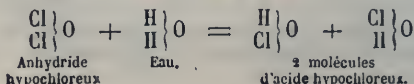


Fig. 46.

2,977 si on la rapporte à l'air, à 43,5 si on la rapporte à l'hydrogène. Deux volumes de cette vapeur renferment 2 volumes de chlore et 1 volume d'oxygène. La formule Cl^2O représente cette composition

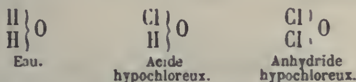
L'anhydride hypochloreux est un corps dangereux, qui ne se conserve pas au delà de quelques heures sans se décomposer spontanément; sa vapeur fait souvent explosion.

En se combinant avec l'eau il forme l'acide hypochloreux. Je verse ce liquide rouge, qui est de l'anhydride hypochloreux, dans de l'eau froide : il s'y dissout en formant une solution presque incolore.



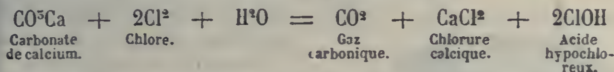
$$\underset{\text{Anhydride hypochloreux}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{2 molécules d'acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O}$$

On voit que l'eau et l'anhydride hypochloreux se convertissent réciproquement en acide hypochloreux, et que cette transformation s'opère par la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène dans l'eau, et d'un atome d'hydrogène à un atome de chlore dans l'anhydride hypochloreux. On voit aussi que ces trois corps possèdent la même constitution moléculaire. Tous renferment 1 atome d'oxygène uni à 2 autres atomes. On exprime cette analogie de constitution en disant que ces corps appartiennent au même type que l'eau.

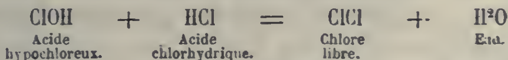


Préparation de l'acide hypochloreux. — 1° On introduit dans des flacons remplis de gaz chlore, de l'oxyde de mercure délayé dans l'eau et l'on agite. L'eau se charge d'acide hypochloreux et de chlorure mercurique. Il reste une poudre brune qui est un oxychlorure de mercure. (Balard.)

2° On fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de chaux récemment précipité. Celui-ci se dissout. Il se dégage du gaz carbonique, et l'eau se charge d'acide hypochloreux. On distille et l'on reçoit l'acide, qui passe avec de l'eau, dans un récipient refroidi. (Williamson.)



Propriétés de l'acide hypochloreux. — L'acide hypochloreux concentré est un liquide jaune foncé, qui exhale une forte odeur d'eau de Javel. Il est très-caustique et détruit rapidement la peau. Il est doué d'un pouvoir décolorant très-intense et exactement double de celui qu'exercerait le chlore qu'il renferme. L'acide chlorhydrique le décompose en chlore et en eau.



ANHYDRIDE CHLOREUX.



Il se forme lorsqu'on décompose le chlorate de potassium par de l'acide azotique étendu, en présence d'un corps capable d'attirer de

l'oxygène, tel que l'acide arsénieux. A une douce chaleur, il se dégage un gaz jaune verdâtre, qu'un froid de — 20° est incapable de liquéfier.

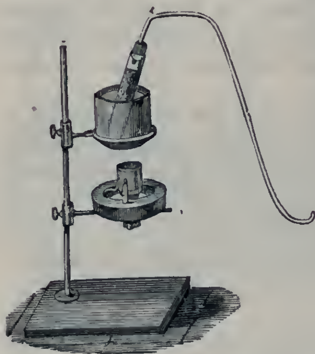
Ce gaz est fort peu stable. Au-dessus de 57°, il se décompose avec explosion en chlore et en oxygène.

Il se dissout dans l'eau en formant une solution d'un jaune d'or foncé.

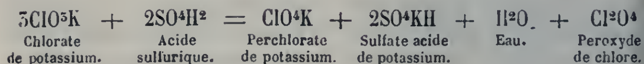
D'après des recherches récentes de M. de Turnlackh, ce gaz ne serait qu'un mélange, en proportions variables, de peroxyde de chlore et de chlore.

PEROXYDE DE CHLORE.


Cl^2O^4


Fig. 47.

Pour préparer ce composé, qui a été découvert par sir H. Davy, on fait réagir l'acide sulfurique concentré sur le chlorate de potassium fondu. Ce sel est pulvérisé finement et ajouté par petites portions à l'acide sulfurique refroidi à — 10°. La masse pâteuse est ensuite introduite dans un petit tube muni d'un tube de dégagement (*fig.* 47). On chauffe doucement au bain-marie, et l'on recueille le gaz qui se dégage dans des flacons remplis d'air sec qu'il déplace.


$$3ClO^3K + 2SO^4H^2 = ClO^4K + 2SO^4KH + H^2O + Cl^2O^4$$

Chlorate de potassium.	Acide sulfurique.	Perchlorate de potassium.	Sulfate acide de potassium.	Eau.	Peroxyde de chlore.

Le peroxyde de chlore est un gaz d'un jaune foncé, doué d'une odeur douceâtre et aromatique. A — 20°, il se condense en un liquide rouge orangé. Sa densité à l'état gazeux est égale à 33,75 (celle de l'hydrogène étant prise pour unité). Elle est anomale et indique que le liquide Cl^2O^4, au moment où il prend la forme de gaz, se dissocie en 2 molécules plus simples $ClO^2 + ClO^2$, qui occupent 4 volumes de vapeur.



La densité du gaz peroxyde de chlore est donc deux fois trop faible.

Si 1 volume d'hydrogène pèse.	1
1 volume de Cl^2O^4 devrait peser.	67,5
Mais il ne pèse que..	33,75,

ce qui prouve que Cl^2O^4 occupe, à l'état de gaz, 4 volumes au lieu de 2.

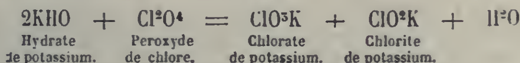
En effet, ces 4 volumes de Cl^2O^4 renferment :

2 volumes de chlore qui pèsent..	$2 \times 35,5 =$	71
4 volumes d'oxygène qui pèsent..	$4 \times 16 =$	64
Poids de 4 volumes de peroxyde de chlore.		135
Poids de 1 volume ou densité rapportée à l'hydrogène..	$\frac{135}{4} =$	33,75

Le peroxyde de chlore est un corps dangereux. Il détone quelquefois spontanément en produisant des explosions violentes.

Il est soluble dans l'eau. Pour préparer cette solution, on fait chauffer au bain-marie un mélange de parties égales d'acide oxalique et de chlorate de potassium. Il se dégage du gaz carbonique et de l'oxyde de chlore qu'on dirige dans l'eau.

Le peroxyde de chlore est absorbé par les solutions alcalines avec formation de chlorate et de chlorite.



$$2KHO + Cl^2O^4 = ClO^3K + ClO^2K + H^2O$$

Hydrate de potassium. — Peroxyde de chlore. — Chlorate de potassium. — Chlorite de potassium.

ACIDE CHLORIQUE.



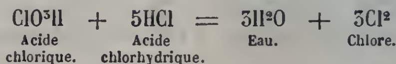
ClO^3H

Cet acide prend naissance par la décomposition spontanée des solutions des acides hypochloreux et chloreux et du peroxyde de chlore.

On le prépare en traitant le chlorate de baryum par l'acide sulfurique dilué. Il se précipite du sulfate de baryum qu'on sépare par le filtre. La solution qui renferme l'acide chlorique est concentrée par l'évaporation dans le vide.

L'acide chlorique est un liquide sirupeux, ordinairement coloré

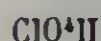
en jaune. Il est peu stable. A 40° il commence à se décomposer, et à une température plus élevée, il se dédouble en acide perchlorique, chlore, oxygène et eau. Il est doué de propriétés oxydantes extrêmement énergiques. A l'état concentré, il enflamme immédiatement le soufre, le phosphore, l'alcool, le papier. Il oxyde énergiquement les acides sulfureux, phosphoreux, l'hydrogène sulfuré. Il réagit sur l'acide chlorhydrique en formant de l'eau et du chlore.



$$ClO^3H + 5HCl = 3H^2O + 3Cl^2$$

Acide chlorique. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Chlore.

ACIDE PERCHLORIQUE.



ClO^4H

De tous les acides du chlore, c'est le plus riche en oxygène et, chose curieuse, le plus stable.

Pour le préparer, on peut distiller le perchlorate de potassium avec de l'acide sulfurique concentré.

M. Roscoe obtient l'acide perchlorique en distillant l'acide chlorique. Pour cela, on se procure ce dernier en décomposant une solution de chlorate de potassium par l'acide hydrofluosilicique (*voy.* ce composé). On sépare par le filtre le fluosilicate de potassium insoluble, et l'on concentre la liqueur filtrée jusqu'à ce qu'on voie apparaître des vapeurs blanches, puis on la distille. On rectifie le produit, après l'avoir débarrassé du chlore, formé en même temps, et de l'acide sulfurique entraîné.

L'acide perchlorique ainsi obtenu constitue une liqueur incolore, dense, oléagineuse, ressemblant à l'acide sulfurique concentré. Il renferme encore de l'eau. Pour la lui enlever, on le distille avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré. Il passe d'abord, vers 100°, d'épaisses vapeurs qui se condensent en un liquide jaune, très-mobile : c'est l'acide perchlorique ClO^4H. La température s'élève ensuite, et à 200° il passe un liquide qui se prend en une masse cristalline, après le refroidissement. Ces cristaux sont un hydrate $ClO^4H + H^2O$.

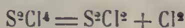
L'acide perchlorique pur ou normal possède une densité de 1,782 à 15°,5. Mis en contact avec l'eau il s'y combine en produisant un sifflement. Telle est l'énergie de ses propriétés comburantes qu'il fait explosion au contact du papier, du bois, du charbon de bois. On peut

e mélanger avec l'alcool, mais il fait explosion avec l'éther. On ne ›eut point le distiller. L'hydrate $ClO^4H + H^2O$ fond entre 50 et 51°.

CHLORURES DE SOUFRE.

Lorsqu'on fait arriver du chlore sec sur du soufre chauffé dans ıne cornue, il passe dans le récipient un liquide jaune, fumant à 'air, doué d'une odeur à la fois irritante et fétide. C'est le chlorure le soufre S^2Cl^2 qu'on nommait autrefois sous-chlorure. Pour qu'il ;e forme, il est nécessaire que le soufre soit maintenu en excès, ›t qu'on interrompe l'opération avant qu'il ait disparu. On purifie e produit en le rectifiant et en recueillant ce qui passe à 139°.

Lorsqu'on fait passer pendant plusieurs heures un courant de :hlore sec à travers du chlorure de soufre (sous-chlorure) on voit a couleur jaune de celui-ci passer au rouge foncé. Le liquide obenu est mobile, rouge brun, d'une densité de 1,62. Il bout à 64° ›n se décomposant partiellement en chlore et sous-chlorure



$$S^2Cl^4 = S^2Cl^2 + Cl^2$$

Ce dernier reste à la fin de la distillation.

Le liquide rouge possède une composition qui répond à la formule S^2Cl^4. On le nomme perchlorure de soufre. M. Carius le regarde comme un mélange de chlorure S^2Cl^2 avec un chlorure SCl^4 :orrespondant au gaz sulfureux.

SO^2 anhydride sulfureux.
SCl^4 chloride sulfureux.

Ce tétrachlorure se forme lorsqu'on sature le chlorure S^2Cl^4 avec lu chlore à — 30° (Michaelis) : mais il ne peut exister qu'à une ›asse température ; à — 20° il commence à se dissocier en chlore ›t en chlorure de soufre SCl^2 ; à + 6° la dissociation est complète.

BROME

Br = 80

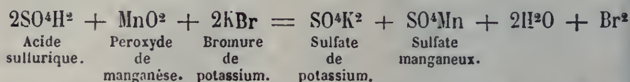
Densité de vapeur rapportée à l'air.	5,393	
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène.	77,9	(soit 80)
Poids de l'atome Br. (poids de 1 volume).	80	
Poids de la molécule BrBr (poids de 2 volumes).. .	160	

Découvert par M. Balard en 1826.

Préparation. — On obtient le brome en décomposant le bro-

mure de potassium par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Il se forme du sulfate de potassium, du sulfate de manganèse, et il se dégage du brome.



$$2SO^4H^2 + MnO^2 + 2KBr = SO^4K^2 + SO^4Mn + 2H^2O + Br^2$$

Acide sulfurique. — Peroxyde de manganèse. — Bromure de potassium. — Sulfate de potassium. — Sulfate manganeux.

L'opération s'effectue dans une cornue tubulée que l'on chauffe dans un bain de sable; on adapte à la cornue une allonge et un récipient refroidi, dans lequel le brome se condense.

On peut remplacer le bromure de potassium par celui de magnésium qui existe dans les eaux-mères des marais salants. Il se forme dans ce cas du sulfate de magnésium.

On emploie aussi, pour la préparation du brome, les eaux-mères des soudes de varech, dont on a déjà extrait l'iode.

Propriétés. — Le brome est un liquide rouge foncé qui se solidifie à — 7°,5. Il bout à 63° et émet, à la température ordinaire, des vapeurs rouges très-irritantes, car il possède, même à froid, une tension de vapeur très-considérable. Mis en contact avec la peau, il la tache en jaune et la corrode immédiatement. Il se dissout dans environ 33 fois son poids d'eau à 15° et forme une solution rouge orangé. A une basse température il se combine avec l'eau pour former un hydrate cristallisable ($Br^2 + 10H^2O$) analogue à celui que forme le chlore.

Le brome se dissout dans le sulfure de carbone, dans le chloroforme et dans l'éther.

Expérience. Dans un long tube fermé par un bout, j'introduis une solution de bromure de potassium, puis une solution de chlore, de manière à le remplir presque entièrement; je mêle les deux solutions. La liqueur prend une teinte rouge orangé. J'achève ensuite de remplir le tube avec de l'éther, et, l'ayant bouché avec le doigt, je le retourne plusieurs fois. L'éther, en traversant le liquide aqueux, lui enlève tout le brome et se colore fortement en rouge.

Le brome possède pour l'hydrogène une affinité puissante, mais moins énergique que celle du chlore. Comme lui, il est doué de propriétés décolorantes énergiques.

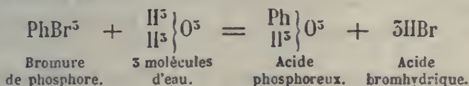
ACIDE BROMHYDRIQUE.



HBr

Densité rapportée à l'air.	2,73
Densité rapportée à l'hydrogène. . . . . : .	40,5
Poids de la molécule HBr.	81

Préparation. — Pour préparer ce gaz on fait réagir l'eau sur le bromure de phosphore.



$$PhBr^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3HBr$$

Bromure de phosphore.	3 molécules d'eau.	Acide phosphoreux.	Acide bromhydrique.

Pour cela on se sert d'un tube présentant une double courbure. Dans la longue branche CD (*fig.* 48) on introduit des bâtons de phos-

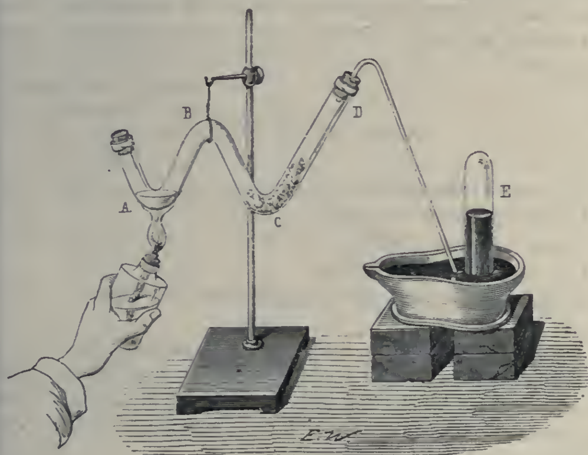


Fig. 48.

phore que l'on a soin de séparer par des fragments de verre humide. Dans la courbure A on place du brome. Après avoir bouché une des extrémités et adapté à l'autre un tube de dégagement, on chauffe doucement le brome, de manière à le faire entrer en ébulli-

tion. La vapeur arrive au contact du phosphore et s'y combine pour former du bromure de phosphore ; mais celui-ci est instantanément décomposé par l'eau et il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique. On recueille celui-ci dans des éprouvettes remplies de mercure.

Dans cette préparation, on peut employer avantageusement le phosphore amorphe. (Personne.) On opère alors comme pour la préparation de l'acide iodhydrique (page 133).

Propriétés. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Un litre de ce gaz pèse 3gr,547.

L'acide bromhydrique se liquéfie à — 73° et peut se solidifier à une plus basse température. Il est formé de volumes égaux de brome et d'hydrogène unis sans condensation. Sa composition répond, par conséquent, à celle de l'acide chlorhydrique. Il est très-soluble dans l'eau. Sa solution concentrée fume à l'air et est très-corrosive.

Le chlore décompose l'acide bromhydrique en mettant le brome en liberté.

ACIDES OXYGÉNÉS DU BROME.

On connaît trois acides du brome, savoir :

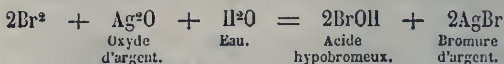
L'acide hypobromeux, $BrOH$;

L'acide bromique, BrO^3H ;

L'acide perbromique, BrO^4H.

Ils correspondent aux acides hypochloreux, chlorique et perchlorique.

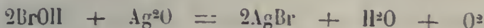
Acide hypobromeux, $BrOH$. — Lorsqu'on agite de l'oxyde de mercure avec une solution aqueuse de brome, on obtient un liquide jaunâtre qu'on peut distiller dans le vide et qui renferme de l'acide hypobromeux. M. W. Dancer a obtenu cet acide en faisant réagir le brome sur l'oxyde d'argent délayé dans l'eau : il se forme du bromure d'argent et de l'acide hypobromeux.



$$2Br^2 + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide hypobromeux.}}{2BrOH} + \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr}$$

Dans cette préparation, il est nécessaire d'opérer rapidement et d'éviter le contact d'un excès d'oxyde d'argent avec l'acide hypobro-

meux. Ce dernier serait détruit par l'oxyde avec dégagement d'oxygène.

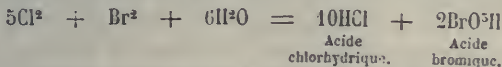


$$2BrOH + Ag^2O = 2AgBr + H^2O + O^2$$

La solution d'acide hypobromeux, qui est jaune, est douée de propriétés décolorantes analogues à celles de l'acide hypochloreux.

Acide bromique, BrO^3H. — Par l'action du brome sur une solution concentrée de potasse, il se forme du bromure et du bromate de potassium. (Balard.) Cette réaction est semblable à celle du chlore sur la potasse.

M. Kämmerer recommande de préparer l'acide bromique en faisant réagir du chlore sur du brome en présence de l'eau.



$$5Cl^2 + Br^2 + 6H^2O = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{10HCl} + \underset{\text{Acide bromique.}}{2BrO^3H}$$

Par l'évaporation, l'acide chlorhydrique se dégage et l'acide bromique reste, sous forme d'un liquide qui ne peut être amené en consistance sirupeuse sans se décomposer partiellement.

Acide perbromique, BrO^4H. — M. Kämmerer a obtenu cet acide en décomposant l'acide perchlorique par le brome : il se dégage du chlore. Après concentration au bain-marie, l'acide perbromique reste sous forme d'un liquide oléagineux incolore. Il est relativement stable comme ses congénères les acides perchlorique et periodique. Comme eux, il résiste à l'action réductrice des acides sulfhydrique et sulfureux. (Kämmerer.)

IODE

I = 127

Densité de vapeur rapportée à l'air.	8,716	
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène.	125,1	(soit 127)
Poids de l'atome I (poids de 1 volume).	127	
Poids de la molécule II (poids de 2 volumes).	254	

Découvert par Courtois en 1811, étudié par Gay Lussac de 1813 à 1814.

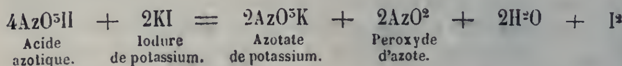
État naturel. — L'iode est très-répandu dans la nature. Le règne minéral nous l'offre en combinaison avec divers métaux, tels que le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium, l'argent, le mercure. Les iodures alcalins existent, en petite quantité, dans l'eau de la mer, dans un grand nombre de sources salées, dans certains sels gemmes. Le nitrate de sodium du Chili renferme des traces d'iodate de sodium. Dans les eaux-mères d'où le nitrate s'est dé-

posé, cet iodate est assez abondant pour donner lieu à une exploitation fructueuse au point de vue de la préparation de l'iode. (Thiercelin.) Les cendres de certaines plantes marines, telles que les varechs, les fucus, constituent la source la plus abondante de l'iode.

Préparation. — On le retire de ces cendres en les lessivant avec de l'eau et en concentrant la solution. Celle-ci laisse déposer successivement divers sels, tels que les sulfates et chlorures de potassium et de sodium, le carbonate de sodium. L'iodure de potassium y existe en plus petite quantité que les sels précédents ; il se concentre donc dans les eaux qui les ont laissés déposer et qu'on nomme *eaux-mères des soudes de varech*.

On dirige dans ces eaux-mères un courant ménagé de chlore, tant que celui-ci met de l'iode en liberté. Ce corps se dépose sous forme d'un précipité pulvérulent noir. On évite avec soin un excès de chlore qui dissoudrait de nouveau une certaine quantité d'iode, à l'état de chlorure.

Un autre procédé consiste à mélanger les eaux-mères des soudes de varech avec de l'acide azotique ordinaire, et à chauffer légèrement la liqueur. L'iodure alcalin est décomposé par l'acide azotique : il se forme un azotate, il se dégage des vapeurs rouges et l'iode est mis en liberté.



$$4AzO^3H + 2KI = 2AzO^3K + 2AzO^2 + 2H^2O + I^2$$

$4AzO^3H$	$2KI$	$2AzO^3K$	$2AzO^2$
Acide azotique.	Iodure de potassium.	Azotate de potassium.	Peroxyde d'azote.

On recueille le précipité d'iode, on le laisse égoutter, puis on le dessèche et on le sublime dans des vases de grès.

On peut aussi appliquer à la préparation de l'iode le procédé qui sert à retirer le brome du bromure de potassium (p. 130). Il consiste à traiter l'iodure de potassium par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Propriétés de l'iode. — L'iode obtenu par sublimation se présente sous forme de paillettes ou de lames cristallines, à surface brillante, d'un bleu grisâtre foncé, d'une densité de 4,948 à 17°. On peut l'obtenir cristallisé en octaèdres rhomboïdaux, en abandonnant à l'air une solution d'acide iodhydrique (p. 136).

L'iode fond à 107°. Il bout à environ 175° ; il se volatilise sensiblement à la température ordinaire. Sa vapeur présente une teinte violette riche et intense. Un litre de cette vapeur pèse 11gr,32.

L'iode est très-peu soluble dans l'eau : celle-ci n'en prend que

$\overline{7000}$ en se colorant en brun clair. L'alcool et l'éther dissolvent l'iode plus abondamment, en formant des solutions brun foncé. Le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme le dissolvent en prenant une belle couleur violette.

Expérience. J'introduis dans un tube fermé par un bout, une solution très-étendue d'iodure de potassium, puis j'ajoute quelques gouttes d'eau de chlore. Celui-ci déplace l'iode et la liqueur se colore en jaune brun. Si je l'agite avec une petite quantité de chloroforme, ce liquide, enlevant l'iode à l'eau, se colorera en violet.

L'iode colore l'amidon en bleu intense. C'est là une réaction des plus sensibles et qui permet de découvrir les plus légères traces d'iode.

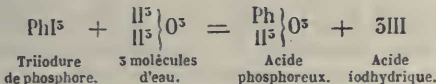
Expérience. J'ajoute à une décoction filtrée d'amidon quelques gouttes d'une solution étendue d'iodure de potassium, j'y laisse tomber ensuite une goutte d'eau chlorée, et je vois apparaître une belle coloration bleu foncé. Un excès de chlore l'empêcherait de se produire ou la ferait disparaître.

ACIDE IODHYDRIQUE.

HI

Densité rapportée à l'air	4,443
Densité rapportée à l'hydrogène	64.1
Poids de la molécule HI	128

Pour préparer l'acide iodhydrique, on fait réagir l'iode sur le phosphore en présence de l'eau ; il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique.



$$PhI^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3HI$$

Triiodure de phosphore. — 3 molécules d'eau. — Acide phosphoreux. — Acide iodhydrique.

Dans une cornue tubulée, munie d'un bouchon de verre, et dont le col a été soudé à un tube de dégagement recourbé à angle droit, on introduit du phosphore amorphe en poudre (*fig.* 49). On le recouvre d'une légère couche d'eau, puis on ajoute de l'iode. En chauffant doucement, on obtient un courant régulier de gaz iodhydrique, qu'on fait arriver dans des flacons parfaitement secs, comme s'il s'agissait de préparer du chlore. (Personne.)

Propriétés de l'acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique est un gaz incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il n'est point permanent ; sous une forte pression ou par l'action d'un froid intense, il se réduit en un liquide jaunâtre qui peut même se solidifier. L'oxygène sec le décompose à une température élevée, en formant de l'eau et en mettant de l'iode en liberté.

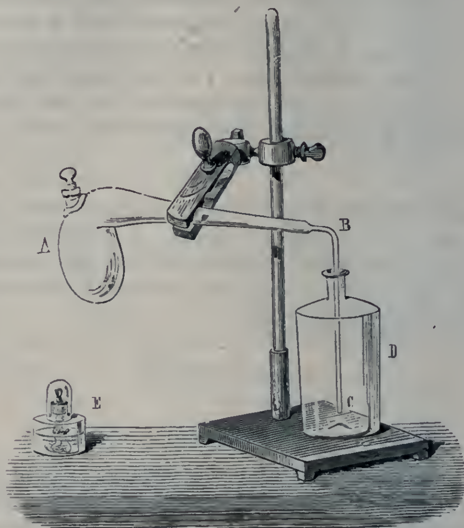


Fig. 49.

J'approche une bougie allumée d'une éprouvette renfermant un mélange de gaz iodhydrique et d'oxygène, et je vois apparaître immédiatement de belles vapeurs violettes d'iode.

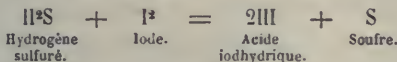


$$2HI + O = H^2O + I^2$$

Cette décomposition de l'acide iodhydrique par l'oxygène s'accomplit, à la température ordinaire, en présence de l'eau. Une solution d'acide iodhydrique, abandonnée à l'air, se colore rapidement en brun et laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux d'iode.

Pour préparer cette solution, on dirige un courant de gaz iodhy-

drique dans de l'eau refroidie à 0°. On peut aussi faire passer un courant de gaz sulfhydrique à travers de l'eau tenant de l'iode en suspension ; celui-ci se convertit en acide sulfhydrique, en même temps qu'il se dépose du soufre.



$$H^2S + I^2 = 2HI + S$$

Hydrogène sulfuré. Iode. Acide iodhydrique. Soufre.

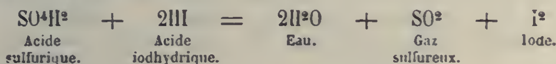
La solution saturée d'acide iodhydrique est un liquide très-dense (densité=1,7) qui répand à l'air d'abondantes fumées. Récemment préparée, elle est incolore ; chauffée, elle perd une portion de son gaz et distille ensuite sans altération à 126°. La solution saturée renferme 57,7 °/o d'acide iodhydrique.

Le chlore et le brome s'emparent immédiatement de l'hydrogène de l'acide iodhydrique et mettent l'iode en liberté.

En versant quelques gouttes de brome dans un flacon rempli de gaz iodhydrique, je vois apparaître des vapeurs violettes, qui se condensent en un dépôt noirâtre d'iode.

Le potassium, le zinc, le fer, le mercure, l'argent décomposent l'acide iodhydrique, avec une énergie inégale, et mettent l'hydrogène en liberté.

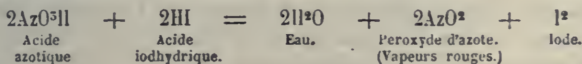
L'acide sulfurique le décompose pareillement et est réduit par lui à l'état de gaz sulfureux.



$$SO^4H^2 + 2HI = 2H^2O + SO^2 + I^2$$

Acide sulfurique. Acide iodhydrique. Eau. Gaz sulfureux. Iode.

Encore plus facile est la réduction de l'acide azotique par l'acide iodhydrique.



$$2AzO^3H + 2HI = 2H^2O + 2AzO^2 + I^2$$

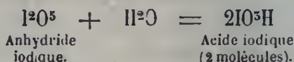
Acide azotique. Acide iodhydrique. Eau. Peroxyde d'azote. (Vapeurs rouges.) Iode.

ANHYDRIDES ET ACIDES DE L'IODE.

Parmi les composés que forme l'iode avec l'oxygène, on ne connaît avec certitude que les anhydrides iodeux, iodique et periodique. L'existence d'un peroxyde d'iode a été rendue très-probable par M. Millon. Quant à l'anhydride hypo-iodeux, son existence, bien que possible et admise par quelques auteurs, n'est rien moins que démontrée. Ces composés formeraient la série suivante :

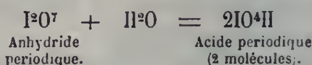
Anhydride hypo-iodeux	I^2O
Anhydride iodeux.	I^2O^3
Peroxyde d'iode.	I^2O^4
Anhydride iodique.	I^2O^5
Anhydride periodique	I^2O^7

En réagissant sur l'eau, les anhydrides de l'iode forment des acides.



$$I^2O^5 + H^2O = 2IO^3H$$

Anhydride iodique. — Acide iodique (2 molécules).



$$I^2O^7 + H^2O = 2IO^4H$$

Anhydride periodique. — Acide periodique (2 molécules).

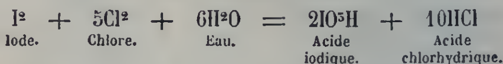
Nous ne décrirons ici que les acides iodique et periodique.

ACIDE IODIQUE.



$$IO^3H = IO^2(OH).$$

Il prend naissance lorsqu'on traite l'iode par les réactifs oxydants énergiques, tels que l'acide azotique très-concentré ou un mélange d'acide azotique et de chlorate de potassium. Il se forme aussi par l'action d'un excès de chlore sur l'iode en présence de l'eau

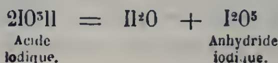


$$I^2 + 5Cl^2 + 6H^2O = 2IO^3H + 10HCl$$

Iode. — Chlore. — Eau. — Acide iodique. — Acide chlorhydrique.

Préparation. — M. Millon prépare l'acide iodique en chauffant de l'iode et du chlorate de potassium avec de l'eau acidulée d'acide azotique. L'oxygène du chlorate se portant sur l'iode, il se forme de l'acide iodique. En ajoutant à la liqueur de l'azotate de baryum, on précipite de l'iodate de baryum. On décompose ce dernier par l'acide sulfurique ; l'acide iodique mis en liberté se dissout, tandis que le sulfate de baryum demeure insoluble. La solution filtrée est concentrée dans le vide de la machine pneumatique.

Propriétés. — L'acide iodique est solide et cristallise en tables hexagonales. Chauffé à 170°, il perd de l'eau et se convertit en anhydride iodique.



$$2IO^3H = H^2O + I^2O^5$$

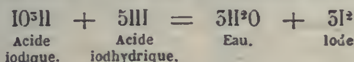
Acide iodique. — Anhydride iodique.

Au rouge sombre, celui-ci se décompose en iode et en oxygène.

On le voit, l'acide iodique est bien plus stable que son analogue l'acide chlorique. Néanmoins il est réduit facilement par les corps avides d'oxygène.

Si l'on ajoute à une solution d'acide iodique de l'acide sulfureux, il se forme instantanément un précipité d'iode; mais un excès d'acide sulfureux le fait disparaître, par la raison que l'eau décomposée cède son hydrogène à cet iode, son oxygène à l'acide sulfureux.

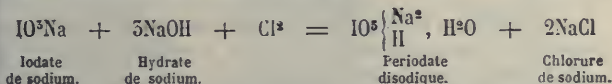
Expérience. Je verse dans une décoction d'amidon une solution d'acide iodique ; elle n'est point bleuie, mais la coloration bleue est immédiate et intense dès que j'ajoute une goutte d'acide iodhydrique. C'est l'iode mis en liberté qui colore l'amidon.



$$\underset{\text{Acide iodique.}}{IO^3H} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{5HI} = \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Iode}}{3I^2}$$

ACIDE PERIODIQUE

Cet acide, découvert par MM. Magnus et Ammermüller, a été obtenu avec le periodate disodique, sel qui se précipite lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution d'iodate de sodium, mélangée avec de la soude caustique.

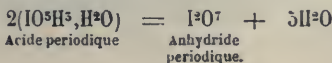


$$\underset{\text{Iodate de sodium.}}{IO^3Na} + \underset{\text{Hydrate de sodium.}}{3NaOH} + Cl^2 = \underset{\text{Periodate disodique.}}{IO^5\left\{\begin{matrix}Na^2\\H\end{matrix}\right., H^2O} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2NaCl}$$

On dissout le précipité cristallin de periodate dans l'acide azotique et l'on ajoute à la solution de l'azotate de plomb : il se précipite du periodate de plomb. On décompose ce sel par une quantité exacte d'acide sulfurique ; on filtre pour séparer le sulfate de plomb, et l'on évapore à une douce chaleur. L'acide periodique cristallise sous forme de prismes rhomboïdaux incolores, déliquescents, fusibles à 130°.

Ces cristaux renferment $IO^5H^3 + H^2O = IO^2(OH)^5 + H^2O$.

A 160°, ils perdent de l'eau et se convertissent en une masse blanche d'anhydride periodique.



$$\underset{\text{Acide periodique}}{2(IO^5H^3,H^2O)} = \underset{\text{Anhydride periodique.}}{I^2O^7} + 5H^2O$$

De 180 à 190°, l'anhydride periodique abandonne O^2 et se convertit en anhydride iodique I^2O^5.

L'acide periodique forme plusieurs espèces de sels.

Il existe un periodate diargentique : $IO^5Ag^2H + H^2O = IO^2 \langle^{(OAg)^2}_{OH} + H^2O$ qui correspond au sel disodique mentionné plus haut. Mais on connaît aussi un periodate monoargentique IO^4Ag, auquel correspond un acide IO^4H analogue à l'acide perchlorique ClO^4H, mais qui n'a pas encore été isolé.

Analogie du chlore, du brome et de l'iode. — Le chlore, le brome et l'iode présentent une analogie frappante dans leurs propriétés chimiques, et cette analogie se révèle surtout dans la constitution de leurs composés. Ils s'unissent à l'hydrogène, atome à atome, pour former les hydracides


HCl

HBr

HI

et l'on peut dire que les atomes du chlore, du brome et de l'iode, qui s'équivalent entre eux, équivalent aussi à un atome d'hydrogène.

Leur affinité pour l'hydrogène est loin d'être la même ; à cet égard, le chlore est plus puissant que le brome, et celui-ci l'emporte sur l'iode. On remarque le contraire, en ce qui concerne leur affinité pour l'oxygène, les acides oxygénés de l'iode étant plus stables que ceux du chlore.

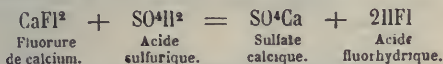
Au reste, l'analogie des trois corps simples dont il s'agit se révèle encore dans la constitution de leurs anhydrides et de leurs acides oxygénés. Elle se poursuit en ce qui concerne leurs combinaisons avec les métaux. Les chlorures, bromures, iodures, possèdent, en général, la même constitution, et il est à remarquer que la plupart de ces composés binaires sont solubles dans l'eau et peuvent cristalliser à la manière des sels dont ils offrent les caractères. De là le nom de *corps halogènes* que Berzelius a donné à cette famille de corps simples, pour marquer qu'ils engendrent des sels en s'unissant aux métaux.

Il est un corps qui appartient à la même famille et qui est doué d'une énergie chimique bien supérieure à celle du chlore : c'est le *fluor*. Il existe dans ce minéral si commun connu sous le nom de spath fluor, combinaison de fluor et de calcium. Mais le fluor n'a jamais été isolé ; il attaque tous les vaisseaux, et, pour le contenir, il faudrait un vase taillé dans du fluorure de calcium. On connaît une combinaison de fluor et d'hydrogène. Nous allons la décrire.

ACIDE FLUORHYDRIQUE.


HFl

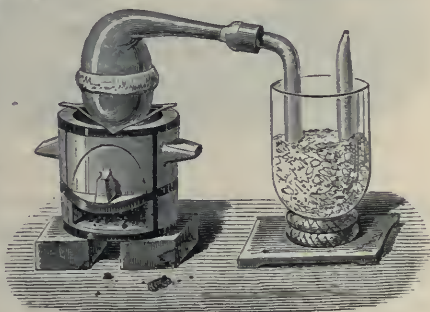
On prépare ce corps dangereux en décomposant par l'acide sulfurique le fluorure de calcium réduit en poudre fine.



$$CaFl^2 + SO^4H^2 = SO^4Ca + 2HFl$$

Fluorure de calcium.	Acide sulfurique.	Sulfate calcique.	Acide fluorhydrique.

L'opération se fait dans une cornue de plomb, à laquelle est adapté un récipient de même métal, qu'on entoure d'un mélange réfrigérant (*fig.* 50).


Fig. 50.

L'acide fluorhydrique s'y condense sous forme d'un liquide très-acide, qui répand à l'air d'épaisses fumées ; sa densité est égale à 1,06. Dans cet état, il retient de l'eau.

M. Fremy l'a obtenu anhydre en décomposant par la chaleur dans une cornue de platine, du fluorhydrate de fluorure de potassium sec KFl,HFl. Ce sel se dédouble en fluorure de potassium, qui reste, et en acide fluorhydrique, qui se dégage et que l'on condense dans un récipient de platine refroidi à — 20°

Parfaitement privé d'eau, l'acide fluorhydrique est liquide à la température ordinaire ; il est très-fluide. Il bout à 19°4. (Gore.)

L'acide fluorhydrique est excessivement corrosif et doit être manié avec une grande prudence. Son affinité pour l'eau est si grande, que chaque goutte d'acide qu'on y verse produit un sifflement, comme ferait un fer rouge. Cette solution est employée dans la gravure sur verre, car l'acide fluorhydrique attaque et corrode cette substance. Cet effet est dû à l'action que cet acide exerce sur la silice ou acide silicique, qu'il transforme en fluorure de silicium ou en acide hydro-fluosilicique (*voy.* plus loin).

Expérience. On recouvre une lame de verre d'une mince couche de cire, on y trace un dessin ou des caractères à l'aide d'une aiguille; puis on dépose la lame ainsi préparée sur une capsule de plomb (*fig.* 51) renfermant un mélange de fluorure de calcium en poudre et d'acide sulfurique. En chauffant doucement, on donne lieu à un dégagement de vapeurs fluorhydriques qui attaquent le verre,

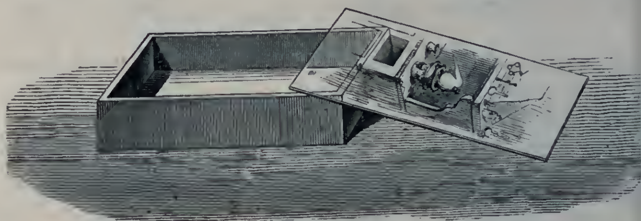


Fig. 51.

partout où la surface de celui-ci a été mise à nu par l'aiguille. La couche de cire étant enlevée, les traits apparaissent gravés dans l'épaisseur du verre.

Au lieu de soumettre le verre recouvert d'une couche de cire à l'action des vapeurs fluorhydriques, on peut employer, comme nous l'avons dit plus haut, une solution étendue d'acide fluorhydrique, ou comme l'a fait M. Maréchal, un bain de fluorhydrate de fluorure de potassium. Les traits ainsi obtenus, au lieu d'être opaques comme ceux qui résultent de la corrosion exercée par les vapeurs, sont transparents. Pour les rendre opaques, il suffit d'ajouter au bain un sel, tel que le sulfate de potassium ou le sulfate d'ammoniaque.

AZOTE

$Az = 14$

Densité rapportée à l'air	0,9714
Densité rapportée à l'hydrogène	14,1
Poids de l'atome Az (poids de 1 volume)	14
Poids de la molécule AzAz (poids de 2 volumes)	28

L'azote est un des éléments de l'air, et c'est de l'air que Lavoisier et Scheele l'ont retiré les premiers à l'état de pureté, en 1777. Pour l'isoler, il suffit d'absorber l'autre élément de l'air, l'oxygène.

Expérience. Un morceau de liége B (*fig*. 52), flottant sur une cuve à eau, supporte une petite capsule C, où l'on a déposé un fragment de phosphore. On enflamme ce dernier, puis on renverse une cloche sur la capsule. La chaleur produite par la combustion dilate d'abord l'air et en fait sortir une portion; mais, au bout de peu d'instants, on voit l'eau remonter dans la cloche et prendre la place de l'oxygène, qui disparait. Lorsque le phosphore est éteint, l'expérience est terminée. L'eau dissout peu à peu les vapeurs blanches qui remplissent la cloche, et il finit par rester un gaz transparent, irrespirable, impropre à la combustion. Ce gaz est de l'azote, encore mêlé de quelques traces d'oxygène et de gaz carbonique.

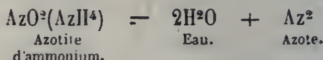


Fig. 52.

On peut préparer l'azote à l'état de pureté en faisant passer sur du cuivre porté à l'incandescence, dans un tube de porcelaine, un courant d'air préalablement dépouillé de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Le cuivre absorbant l'oxygène, l'azote reste et peut être recueilli dans des éprouvettes renversées sur la cuve à eau.

Enfin on peut obtenir de l'azote pur en chauffant, dans une petite

cornue, de l'azotite d'ammoniaque. La chaleur dédouble ce sel en azote et en eau.



$$\underset{\text{Azotite d'ammonium.}}{AzO^2(AzH^4)} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2}$$

Propriétés. — L'azote est un gaz permanent, plus léger que l'air. Un litre de ce gaz pèse 1gr,257. Il éteint les corps en combustion et n'est point combustible lui-même; il ne trouble point l'eau de chaux. L'eau n'en dissout que $\frac{1}{50}$ de son volume, à 0°. Inspiré à l'état de pureté, il suffoque promptement les animaux, mais sans exercer sur l'économie une action délétère.

L'azote possède des affinités peu énergiques. Il ne se combine directement qu'avec un très-petit nombre de corps, parmi lesquels on peut citer le carbone, le silicium, le bore, le titane.

Sous l'influence d'un flux d'étincelles électriques, il peut s'unir à l'oxygène pour former du peroxyde d'azote; à l'hydrogène, pour former de l'ammoniaque.

AMMONIAQUE.



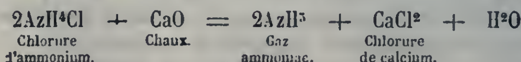
AzH^3

Densité rapportée à l'air	0.596
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume)	8 60
Poids de la molécule AzH^3 (poids de 2 volumes)	17

Découverte par Priestley, étudiée par Scheele, analysée par Berthollet en 1785.

Préparation. — On mélange rapidement dans un mortier poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac, tous deux en poudre; on introduit le mélange dans un ballon de verre qu'on achève de remplir avec des fragments de chaux vive. Après avoir adapté au ballon un tube de dégagement, on chauffe doucement et on recueille le gaz ammoniac sur la cuve à mercure.

La chaux décompose le sel ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium) avec formation de chlorure de calcium, de gaz ammoniac et d'eau, qui se fixe sur l'excès de chaux.



$$\underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2AzH^4Cl} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Gaz ammoniac.}}{2AzH^3} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + H^2O$$

Pour préparer la solution de gaz ammoniac qu'on nomme improprement *ammoniaque liquide*, on fait arriver le gaz dans un ap-

pareil de Woulf, dont les flacons sont à moitié remplis d'eau, sauf le premier, qui n'en contient qu'une petite quantité destinée à laver le gaz.

Propriétés physiques. — Le gaz ammoniac est incolore, doué d'une odeur forte, piquante, et qui provoque le larmoiement. Sa saveur est brûlante et caustique. Il n'est point permanent. M. Bussy l'a liquéfié par un froid de — 40°. Il suffit d'un froid de — 10° pour le liquéfier sous une pression de 6 atmosphères 1/2. Faraday a réalisé cette liquéfaction en opérant comme il suit : il fait passer du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent sec, qui l'absorbe. Le chlorure saturé est placé dans un tube coudé à deux branches (*fig.* 53); après avoir fermé à la lampe la branche vide, on la plonge dans

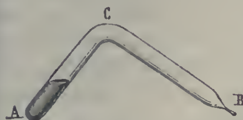


Fig. 53.



Fig. 54.

un mélange réfrigérant, tandis qu'on chauffe l'autre dans un bain-marie (*fig.* 54).

Le gaz ammoniac abandonne alors le chlorure d'argent, et se condense en un liquide transparent dans la branche refroidie. En soumettant ce liquide à une évaporation rapide dans le vide, Faraday l'a solidifié. Dans cet état, l'ammoniaque constitue une substance blanche cristalline, transparente, fusible à — 75°, et ne possédant qu'une très-faible odeur. D'après M. Bunsen, l'ammoniaque liquéfiée bout à — 35°, sous la pression de $0^m,7493$; sa densité est égale à 0,76.

Le gaz ammoniac est très-soluble dans l'eau, qui en dissout 1,000 fois son volume à 0°, et environ 740 fois son volume à 15°.

Expérience. 1° Un flacon A (*fig.* 55), rempli de gaz ammoniac, est fermé par un bouchon traversé par un tube; celui-ci est effilé

à ses extrémités. Je plonge sous l'eau l'extrémité inférieure, qui est fermée, et je la casse ; aussitôt l'eau s'élance du tube dans le flacon, formant un jet qui retombe en gerbe et qui remplit le vase en quelques instants.

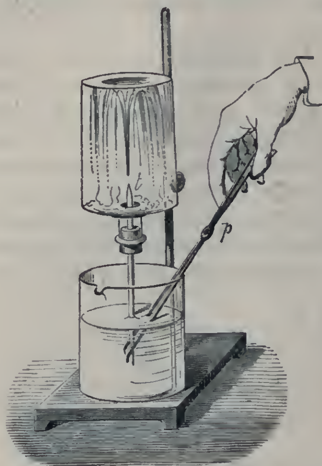


Fig. 55.

2° Je fais passer dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac un morceau de glace ; elle fond rapidement en absorbant tout le gaz.

La solution du gaz ammoniac dans l'eau est douée de l'odeur du gaz ; elle est caustique, et on la désignait autrefois sous le nom d'*alcali volatil*. Elle présente une densité de 0,855. On en fait un grand usage comme réactif. Lorsqu'on la chauffe, elle perd du gaz ammoniac qu'on parvient à en chasser complétement par l'ébullition.

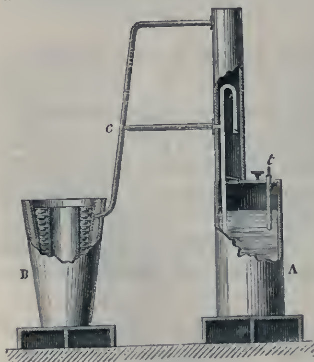


Fig. 56.

Appareil Carré. — Cet appareil, destiné à produire de grands froids, est fondé d'une part sur la propriété que possède la solution concentrée d'ammoniaque de perdre son gaz, lorsqu'on la chauffe, et, de l'autre, sur la facile liquéfaction de ce dernier.

Cet appareil consiste en un cylindre A (*fig*. 56), rempli aux trois quarts d'une solution saturée d'ammoniaque, et qui communique par un tube *c* avec un récipient vide et clos B. On chauffe le cylindre. La solution ammoniacale perd son gaz, qui va se condenser en B sous forme

liquide. Le dégagement de gaz est terminé dès que le thermomètre t marque 130° environ. On plonge alors le cylindre A dans de l'eau froide, et l'on place au milieu du récipient B un vase cylindrique rempli d'eau et plongeant dans un peu d'alcool. Ce dernier liquide établit une communication entre les parois froides du récipient et le vase rempli d'eau. L'ammoniaque liquéfiée distille alors rapidement et retourne dans le cylindre A, où elle se dissout de nouveau dans l'eau. Le froid produit par cette volatilisation de l'ammoniaque congèle l'eau du vase plongé dans le récipient B. Lorsque cet effet est produit, rien n'empêche de chauffer de nouveau le cylindre A et de recommencer la même série d'opérations. L'appareil est donc à marche intermittente. M. Carré en construit de plus grands à marche continue.

Composition du gaz ammoniac. — *Expérience.* J'introduis dans un eudiomètre 200 vol. de gaz ammoniac, et j'y fais passer pendant longtemps une série d'étincelles électriques à l'aide d'une bobine de Ruhmkorff (*fig.* 57). L'expérience terminée, le volume du gaz a doublé.

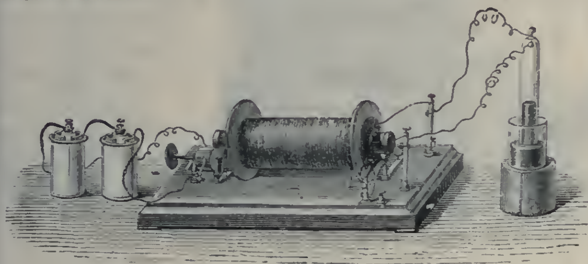


Fig. 57.

Aux 400 vol. de gaz ainsi formés, j'ajoute 200 vol. d'oxygène et je fais passer une étincelle; les 600 vol. se trouvent réduits, après l'explosion, à 150 vol.; 450 vol. ont donc disparu pour former de l'eau.

Ces 450 volumes étaient formés de

300 volumes d'hydrogène et de
150 volumes d'oxygène.

Les 200 volumes de gaz ammoniac dédoublés par l'étincelle en 400 volumes de gaz hydrogène et de gaz azote renfermaient donc

300 volumes de gaz hydrogène et
100 volumes de gaz azote.

Ce dernier gaz restait dans l'eudiomètre, mélangé à 50 vol. d'oxygène employé en excès.

Il résulte de cette analyse que 2 vol. de gaz ammoniac renferment 3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'azote, composition qui est exprimée par la formule AzH^3.

Propriétés chimiques. — Une forte chaleur décompose le gaz ammoniac, comme une série d'étincelles électriques. On peut s'en assurer en faisant passer le gaz dans un tube de porcelaine rempli de fragments de la même matière et chauffé au rouge blanc dans un fourneau à réverbère (*fig.* 58).

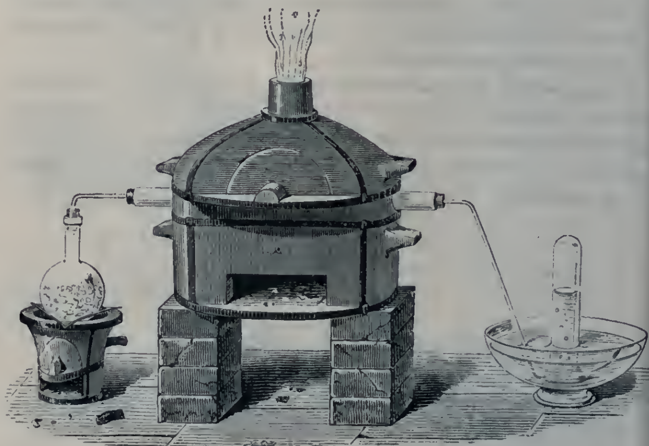


Fig. 58.

Les gaz résultant de la décomposition sont recueillis dans des éprouvettes remplies d'eau. Sur 3 vol. d'hydrogène, ils renferment 1 vol. d'azote.

La décomposition du gaz ammoniac est plus facile lorsqu'on introduit dans le tube de porcelaine des fils de fer, de cuivre, de platine. Ce dernier métal n'est pas altéré; mais le cuivre et le fer deviennent cassants, et retiennent quelques centièmes d'azote. La décomposition du gaz ammoniac est donc favorisée, dans ces circonstances, par la formation d'azotures métalliques, peu stables à

la vérité, et que l'action prolongée de la chaleur décompose presque entièrement.

Le gaz ammoniac ne brûle pas au contact de l'air; mais un mélange de 4 vol. de gaz ammoniac et de 3 vol. d'oxygène s'enflamme et détone lorqu'on en approche une bougie allumée.



$$2AzH^3 + O^3 = 3H^2O + 2Az$$

Expérience. Un jet de gaz ammoniac s'échappe par la pointe effilée d'un tube (*fig.* 59). Au moment d'engager cette pointe dans un flacon rempli d'oxygène, j'en approche une allumette enflammée; aussitôt le gaz prend feu et continue à brûler dans l'atmosphère d'oxygène, en répandant une lumière jaunâtre.

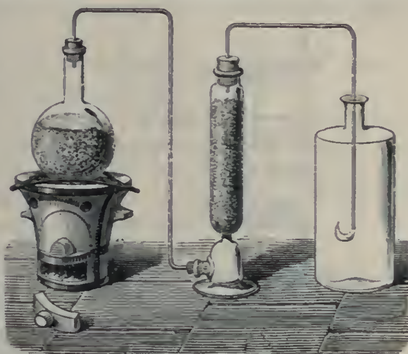


Fig. 59

Indépendamment de cette combustion vive, le gaz ammoniac peut subir une combustion lente dans les conditions que voici :

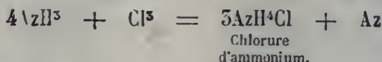
Expérience. Dans le vase A (*fig.* 60) se trouve une solution d'ammoniaque, au-dessus de laquelle est suspendue une spirale de platine. Je chauffe légèrement la solution et j'y dirige un courant rapide d'oxygène. Ce gaz arrive au contact de la spirale de platine, mêlé de gaz ammoniac qu'il entraîne, et fait subir à ce dernier une combustion qui dégage de la chaleur et fait rougir la spirale. Le vase se remplit quelquefois de fumées blanches formées par de l'azotite d'ammoniaque. L'acide azoteux apparait ici comme un produit de l'oxydation lente de l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait passer un mélange de gaz oxygène et ammoniac sur de la mousse de platine chauffée dans un tube, il se forme de l'acide azotique et de l'eau qui se dégagent en vapeur.

Action du chlore et de l'iode sur l'ammoniaque. — Le

chlore décompose instantanément l'ammoniaque, en s'emparant de son hydrogène.

Expérience. 1° Je plonge dans un flacon (*fig.* 61) rempli de chlore sec le tube effilé par lequel s'échappe un jet de gaz ammoniac; celui-ci s'enflamme immédiatement, et il se forme des vapeurs blanches qui sont du sel ammoniac.



$$4AzH^3 + Cl^3 = 3AzH^4Cl + Az$$

Chlorure d'ammonium.

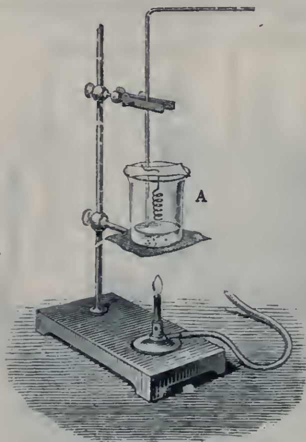


Fig. 60.

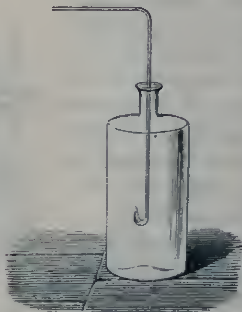


Fig. 61.

2° Dans un long tube fermé par un bout, j'introduis une solution saturée de chlore, de manière à le remplir presque entièrement; je verse ensuite jusqu'au bord une solution d'ammoniaque, et, bouchant le tube avec le doigt, je le renverse sur la cuve à eau. La solution ammoniacale, plus légère, traverse alors l'eau de chlore et est décomposée, selon l'équation précédente, en chlorure d'ammonium, qui reste dissous, et en gaz azote, qui se dégage.

Chlorure d'azote. — Dans d'autres conditions, l'azote s'unit au chlore, formant avec lui un composé très-détonant, très-dangereux à manier, et qu'on nomme *chlorure d'azote.*

Expérience. Une éprouvette remplie de gaz chlore a été renversée sur une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque de

ce sel a été décomposée lentement par le chlore, avec formation d'acide chlorhydrique et de chlorure d'azote.

Par suite de l'absorption du chlore, le niveau du liquide s'est élevé dans l'éprouvette, et bientôt une goutte d'un liquide jaune s'est rassemblée à la surface. Une légère secousse la fait tomber, à travers la solution de sel ammoniac, dans la soucoupe. Ce corps oléagineux est le chlorure d'azote.

J'enlève maintenant l'éprouvette, je jette dans la soucoupe un petit morceau de phosphore, et je le pousse, de loin, avec une longue baguette de bois, vers la goutte de chlorure d'azote. Au moment du contact, celui-ci fait explosion, et la soucoupe vole en éclats.

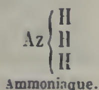
Telle est la violence de la décomposition du chlorure d'azote.

On attribue à ce corps la formule $AzCl^3$.

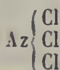
Iodure d'azote — Il existe un composé détonant analogue au chlorure d'azote et qu'on nomme *iodure d'azote*. On l'obtient sous forme d'une poudre noire, en traitant l'iode par l'ammoniaque ; il détone avec une grande violence, au moindre choc, quelquefois spontanément. M. Bunsen lui attribue la formule $Az^2H^3I^3$.

D'après M. Stahlschmidt, la composition de l'iodure d'azote répond à la formule AzI^3, lorsque ce corps a été préparé par l'action d'une solution alcoolique d'iode sur l'ammoniaque aqueuse. En faisant réagir les deux corps en solutions alcooliques, on obtiendrait un iodure d'azote de la composition $AzHI^2$.

S'il en est ainsi, ces corps détonants offrent les rapports les plus simples avec l'ammoniaque.



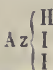
Ammoniaque.



Chlorure d'azote (ammoniaque trichlorée).



Ammoniaque triiodée.



Ammoniaque diiodée.

Iodures d'azote.

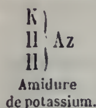
On voit qu'ils en dérivent par la substitution du chlore ou de l'iode à l'hydrogène, et que cette substitution s'effectue atome par atome.

Action du potassium sur l'ammoniaque. — Lorsqu'on chauffe le potassium dans une atmosphère de gaz ammoniac, on voit la surface brillante du métal s'entourer d'un liquide noir verdâtre, qui le couvre bientôt tout entier ; en même temps, il se dégage

de l'hydrogène. Le métal disparaît peu à peu et le liquide se prend, par le refroidissement, en une masse d'un vert olive. Celle-ci représente de l'ammoniaque, dont 1 atome d'hydrogène a été remplacé par 1 atome de potassium.

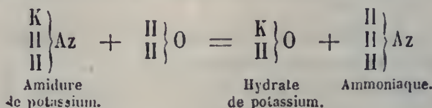


Ammoniaque.



Amidure de potassium.

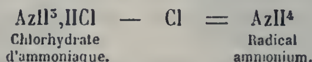
Lorsqu'on la traite par l'eau, elle régénère de l'ammoniaque, en formant de la potasse caustique (hydrate de potassium).



Amalgame d'ammonium. — Voici une réaction plus importante encore et qui a été découverte par Berzelius.

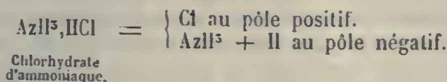
Expérience. J'agite vivement, dans un tube bouché, une solution de chlorhydrate d'ammoniaque (chlorure d'ammonium) avec un amalgame de potassium liquide; celui-ci augmente de volume immédiatement et finit par déborder. Il s'est converti en une masse molle, légère, douée de l'éclat métallique du mercure.

J'y enfonce le doigt, et elle en garde l'empreinte. Je la jette sur l'eau, elle surnage; mais peu à peu elle se décompose, et, au bout de quelque temps, perdant de l'ammoniaque et de l'hydrogène, elle ne laisse que du mercure. Ce corps instable est ce qu'on nomme l'*amalgame d'ammonium*. Le mercure y est uni, en apparence du moins, à un groupe AzH^4, qui renferme tout l'hydrogène du chlorhydrate d'ammoniaque dont le chlore s'est uni au potassium.



Berzelius et Pontin avaient obtenu antérieurement l'amalgame d'ammonium en faisant passer le courant d'une pile à travers une plaque de sel ammoniac dans laquelle se trouvait creusée une cavité qu'on remplissait de mercure. Dans ce dernier, on plongeait le pôle négatif d'une pile, le pôle positif se trouvant en rapport avec la face inférieure de la plaque. En traversant celle-ci, le courant

décomposait le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlore se portant au pôle positif, l'ammoniaque et l'hydrogène au pôle négatif sur le mercure, avec lequel ils s'unissent l'un et l'autre pour former l'amalgame d'ammonium.

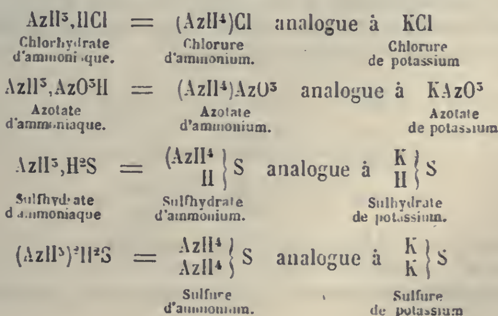


$AzH^3,HCl = \begin{cases} Cl \text{ au pôle positif.} \\ AzH^3 + H \text{ au pôle négatif.} \end{cases}$

Chlorhydrate d'ammoniaque.

On a constaté récemment que l'amalgame d'ammonium est très-compressible et que la diminution de volume qu'il éprouve par la pression suit sensiblement la loi de Mariotte. On en a conclu que l'ammonium n'existe pas en combinaison avec le mercure, et que la turgescence de ce dernier n'est due qu'à des gaz interposés. Il est difficile d'admettre qu'il en soit ainsi. Le fait de la compressibilité de l'amalgame d'ammonium prouve simplement que ce corps n'offre aucune stabilité et qu'à peine formé, il est en état de décomposition. Les gaz qui se dégagent, dans le rapport exact de $AzH^3 + H$ peuvent être retenus par l'amalgame pâteux qui reste : ils ne sauraient être retenus par le mercure liquide.

Théorie de l'ammonium. — La réaction qui vient d'être décrite est fort importante et prête un appui direct à la théorie de l'ammonium, imaginée par Ampère. Cette théorie consiste à admettre que les sels ammoniacaux sont analogues, par leur constitution, aux sels ordinaires, dont ils ne diffèrent que par la substitution d'un radical composé, l'ammonium, à un radical simple. Les formules suivantes expliquent le sens de cette proposition :



$AzH^3,HCl = (AzH^4)Cl$ analogue à KCl
Chlorhydrate d'ammoniaque. — Chlorure d'ammonium. — Chlorure de potassium

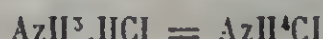
$AzH^3,AzO^5H = (AzH^4)AzO^5$ analogue à $KAzO^5$
Azotate d'ammoniaque. — Azotate d'ammonium. — Azotate de potassium

$AzH^3,H^2S = \left.\begin{matrix} AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} S$ analogue à $\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S$
Sulfhydrate d'ammoniaque — Sulfhydrate d'ammonium. — Sulhydrate de potassium.

$(AzH^3)^2H^2S = \left.\begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} S$ analogue à $\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} S$
Sulfure d'ammonium. — Sulfure de potassium

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

CHLORURE D'AMMONIUM.



$AzH^3.HCl = AzH^4Cl$

Ce sel était importé autrefois d'Égypte, où on l'obtenait en sublimant la suie provenant de la combustion de la fiente de chameau. Aujourd'hui, on le prépare en grande quantité en saturant par l'acide chlorhydrique l'ammoniaque qui se dégage des eaux de condensation du gaz de l'éclairage, lorsqu'on chauffe ces eaux avec de la chaux. Il suffit d'évaporer la solution pour obtenir un résidu de chlorhydrate d'ammoniaque. On le purifie par sublimation, opération qui s'exécute dans des pots en grès que l'on chauffe dans un fourneau, et dont la partie supérieure dépasse ce fourneau. Là se condense le chlorhydrate d'ammoniaque volatilisé. Le produit sublimé porte le nom de sel ammoniac.

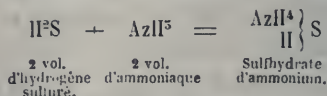
Il se présente généralement en pains blancs ou grisâtres formés par une masse cristalline fibreuse, cohérente. Sa saveur est piquante et salée. Il se dissout dans 2 parties 1/2 d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante. Sa solution concentrée le laisse déposer en petits octaèdres groupés en aiguilles, de manière à imiter l'aspect des feuilles de fougère.

A une température élevée, il se volatilise sans fondre et se sublime sans décomposition.

Le chlorhydrate d'ammoniaque est formé par la combinaison de volumes égaux de gaz chlorhydrique et ammoniac.

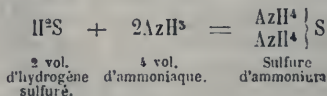
SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE, ET SULFURE D'AMMONIUM.

Les gaz sulfhydrique et ammoniac s'unissent à froid, en deux proportions différentes pour former deux composés, le sulfhydrate d'ammonium et le sulfure d'ammonium.



$$H^2S + AzH^3 = \left.\begin{matrix} AzH^4 \\ H \end{matrix}\right\} S$$

2 vol. d'hydrogène sulfuré.	2 vol. d'ammoniaque	Sulfhydrate d'ammonium.



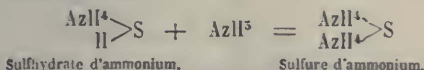
$$H^2S + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} S$$

2 vol. d'hydrogène sulfuré.	4 vol. d'ammoniaque.	Sulfure d'ammonium

Ces composés sont définis, mais la chaleur les résout en leurs

éléments. MM. Horstmann et Salet ont démontré que les gaz sulfhydrique et ammoniac pouvaient être mêlés en toutes proportions sans donner lieu à une contraction, pourvu que la température soit supérieure à 60°.

On obtient généralement le sulfhydrate d'ammonium sous forme de solution en dirigeant un courant de gaz sulfhydrique dans de l'ammoniaque aqueuse, jusqu'à refus. Cette solution est incolore, mais elle se colore en jaune au contact de l'air. Lorqu'on y ajoute une quantité d'ammoniaque égale à celle qu'elle renferme, il se forme du sulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S$ qui correspond au sulfure de potassium K^2S.



$$\begin{matrix} AzH^4 \\ H \end{matrix}\!>\!S + AzH^3 = \begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix}\!>\!S$$

Sulfhydrate d'ammonium. Sulfure d'ammonium.

Le sulfure d'ammonium est souvent employé comme réactif dans les laboratoires pour précipiter les solutions des sels métalliques.

Ainsi, lorsqu'on verse une solution de sulfure d'ammonium dans une solution de sulfate ferreux, il se forme, par double décomposition, du sulfate d'ammonium qui reste en solution et un précipité noir de sulfure ferreux.



$$SO^4Fe + (AzH^4)^2S = FeS + SO^4(AzH^4)^2$$

Les sels de zinc, de manganèse, de cobalt, de nickel, sont précipités, de même, sous forme de sulfures, par le sulfure d'ammonium.

Les sels d'allumine et de chrome sont précipités à l'état d'oxydes hydratés, l'hydrogène sulfuré se dégageant.

Les sels précédents ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré (les sels de zinc à la condition qu'ils soient acides). Ce réactif précipité, au contraire, à l'état de sulfures, les sels de plomb, de bismuth, de cuivre, de cadmium, de mercure, d'argent, d'antimoine, d'étain, d'or, de platine. Les sulfures des quatre derniers métaux se dissolvent dans un excès de sulfure d'ammonium.

A l'égard des sulfures d'arsenic, d'étain, d'antimoine, d'or, de platine, le sulfure d'ammonium joue, en effet, le rôle de base.

AZOTATE D'AMMONIAQUE.



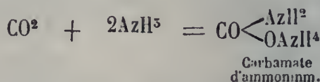
$$AzH^3,AzO^3H = AzO^3(AzH^4)$$

On l'obtient en saturant l'acide azotique par l'ammoniaque. Il cristallise en gros prismes transparents, fusibles, très-solubles dans l'eau. En se dissolvant dans l'eau, il produit un abaissement

de température qui peut atteindre — 15°. A 300°, il se dédouble en protoxyde d'azote et en eau (p. 159).

CARBONATES D'AMMONIAQUE.

Le gaz carbonique sec et le gaz ammoniac se condensent dans le rapport de 2 volumes, du premier gaz et 4 volumes du second pour former une poudre blanche, qui est le *carbamate d'ammonium* composé qu'on nommait autrefois carbonate d'ammoniaque anhydre.

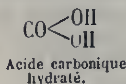


Carbamate d'ammonium.

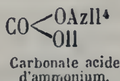
Le carbonate d'ammoniaque du commerce est un sesquicarbonate $2[CO^3(AzH^4)^2] + CO^2 + 2H^2O$. On l'obtient en chauffant parties égales de sulfate d'ammonium et de craie dans un appareil distillatoire. Il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau et il se sublime du sesquicarbonate d'ammonium.

Récemment sublimé, le sesquicarbonate d'ammonium est un sel transparent cristallin. Il est doué d'une forte odeur ammoniacale et possède une saveur piquante et caustique. Exposé à l'air, il perd peu à peu de l'ammoniaque et se convertit en carbonate acide d'ammonium $CO\langle^{OAzH^4}_{OH}$

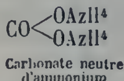
Carbonate acide d'ammonium. — On peut obtenir ce sel, vulgairement nommé bicarbonate d'ammoniaque, en faisant passer, jusqu'à refus, un courant de gaz carbonique dans une solution aqueuse d'ammoniaque. Le sel acide se dépose sous forme de prismes orthorhombiques. Le carbonate neutre d'ammonium n'est pas connu. Ces sels offrent les relations suivantes avec l'hydrate hypothétique de l'acide carbonique:



Acide carbonique hydraté.



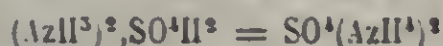
Carbonate acide d'ammonium.



Carbonate neutre d'ammonium

Le carbamate d'ammonium mentionné plus haut représente du carbonate neutre d'ammonium, moins une molécule d'eau. L'urée, le composé organique le plus abondant de l'urine, représente du carbonate neutre d'ammonium moins deux molécules d'eau.

SULFATE D'AMMONIAQUE.



$$(AzH^3)^2,SO^4H^2 = SO^4(AzH^4)^2$$

On obtient ce sel dans les arts en condensant, dans de l'acide sulfurique étendu, l'ammoniaque qui se dégage, lorsqu'on chauffe avec de la chaux les eaux condensées dans l'épuration du gaz de l'éclairage, ou encore les eaux vannes provenant de la fermentation des urines. Le sulfate d'ammoniaque cristallise en prismes orthorhombiques. Il est incolore, doué d'une saveur piquante. Il se dissout dans son poids d'eau bouillante et dans deux fois son poids d'eau froide. Il est insoluble dans l'alcool.

HYDROXYLAMINE.



$$AzH^3O = AzH^2(OH)$$

Ce corps remarquable a été découvert récemment par M. Lossen. Il prend naissance lorsqu'on réduit l'azotate d'éthyle ou éther azotique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Il se forme aussi par l'action de l'acide azotique étendu sur l'étain (Lossen) ou par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur l'azotate d'ammoniaque (Maumené).

Enfin, M. Lossen l'a préparé synthétiquement en faisant passer un courant de bioxyde d'azote sur l'étain arrosé d'acide chlorhydrique, ce qui détermine un dégagement d'hydrogène :



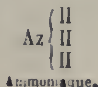
$$2AzO + 3H^2 = 2AzH^3O$$

Dans ces premières réactions l'acide azotique est réduit par l'hydrogène résultant de l'action d'un acide étendu sur l'étain et qui se trouve comme on dit *à l'état naissant*.



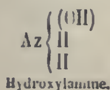
$$\underset{\text{Acide azotique.}}{AzO^3H} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\text{Hydroxylamine}}{AzH^3O}$$

L'hydroxylamine ainsi formée reste dans la liqueur à l'état de combinaison avec un excès d'acide. Elle possède en effet le caractère d'une base énergique. Elle forme avec les acides des sels définis, et l'on peut la comparer à l'ammoniaque, dont elle dérive par substitution du groupe OH (hydroxyle) à un atome d'hydrogène.



$$Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$$

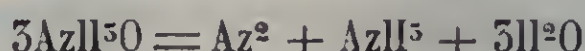
Ammoniaque.



$$Az\begin{cases}(OH)\\H\\H\end{cases}$$

Hydroxylamine.

Jusqu'ici on n'a pas réussi à l'isoler. Lorsqu'on ajoute une solution de potasse caustique à une solution concentrée d'un sel d'hydroxylamine, il se manifeste un vif dégagement d'azote et il se forme de l'ammoniaque.



$$3AzH^3O = Az^2 + AzH^3 + 3H^2O$$

En décomposant une solution étendue de sulfate d'hydroxylamine par une quantité d'eau de baryte exactement suffisante pour précipiter l'acide sulfurique, M. Lossen a obtenu une solution aqueuse d'hydroxylamine.

L'hydroxylamine possède des propriétés réductrices : elle précipite le cuivre et le mercure, à l'état métallique de leurs solutions salines.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

On connaît cinq composés d'azote et d'oxygène, savoir :

	COMPOSITION ATOMIQUE.	COMPOSITION VOLUMÉTRIQUE.
Protoxyde d'azote ou oxyde azoteux.	Az^2O	2 vol. Az et 1 v. O condensés en 2 v
Bioxyde d'azote ou oxyde azotique.	AzO	1 vol. Az et 1 v. O condensés en 2 v.
Anhydride azoteux ou acide azoteux anhydre.	Az^2O^3	2 vol. Az et 3 v. O condensés en 2 v.
Peroxyde d'azote ou vapeur nitreuse.	Az^2O^4	2 vol. Az et 4 v. O condensés en 2 v.
Anhydride azotique ou acide azotique anhydre.	Az^2O^5	2 vol. Az et 5 v. O condensés en 2 v.

Au contact de l'eau, les anhydrides azoteux et azotique se convertissent en acides azoteux et azotique.



$$\underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3} + H^2O = \underset{\text{Acide azoteux}}{2AzO^2H}$$



$$\underset{\text{Anhydride azotique.}}{Az^2O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H}$$

PROTOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTEUX.

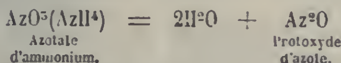


Az^2O

Densité rapportée à l'air.	1.527
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume)..	22.0
Poids de la molécule Az^2O (poids de 2 volumes)	44

Découvert par Priestley, en 1776.

Préparation. — On l'obtient en chauffant doucement l'azotate l'ammoniaque dans une petite cornue de verre. Le sel fond et se lécompose ensuite avec effervescence en eau et en protoxyde d'a-zote, que l'on recueille dans des éprouvettes remplies d'eau (*fig.* 62).



$$AzO^3(AzH^4) = 2H^2O + Az^2O$$

Azotate d'ammonium. — Protoxyde d'azote.

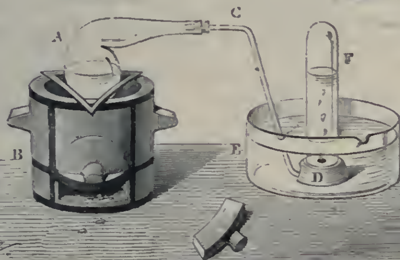


Fig. 62.

Propriétés. — Le gaz protoxyde d'azote ou oxyde azoteux est ncolore, inodore, doué d'une saveur sucrée. Il n'est point perma-nent. M. Faraday l'a liquéfié en le soumettant à la double influence d'une température très-basse et d'une forte pression.

Expérience. Du protoxyde d'azote liquéfié se trouve dans un tube fixé, au moyen d'un bouchon, dans le goulot d'un flacon; il se vapo-rise rapidement en produisant un froid extrême. Je verse du mer-cure dans le tube; le métal traverse la couche du protoxyde li-quéfié et se solidifie. J'y laisse tomber maintenant un petit mor-ceau de charbon incandescent; il flotte à la surface du protoxyde liquéfié et brûle avec un vif éclat (*fig.* 63).

Le protoxyde d'azote entretient, en effet, la combustion presque à l'égal de l'oxygène. Il est décomposable par la chaleur. Au con-

tact d'un corps enflammé, il se décompose et l'oxygène, mis en liberté, s'unit au corps combustible.

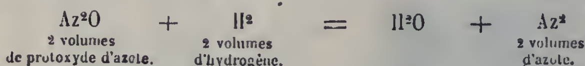
Expérience. Dans une éprouvette remplie de gaz protoxyde d'azote, je plonge une bougie présentant quelques points incandescents : elle se rallume et brûle avec un vif éclat (*fig.* 64).



Fig. 63.

De même, la combustion du soufre et du phosphore s'effectue dans le protoxyde d'azote avec une grande énergie.

Volumes égaux de protoxyde d'azote et d'hydrogène forment un mélange qui détone par le passage de l'étincelle électrique ou à l'approche d'un corps incandescent.



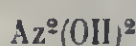
$$Az^2O + H^2 = H^2O + Az^2$$

2 volumes de protoxyde d'azote. — 2 volumes d'hydrogène. — 2 volumes d'azote.

La respiration est une combustion lente : le protoxyde d'azote peut l'entretenir pendant quelques instants. Il ne suffoque point, mais son inhalation trouble les fonctions du système nerveux, qu'il déprime. Il a été employé dans ces derniers temps comme anesthésique. L'insensibilité qu'il produit est quelquefois précédée d'un état d'ivresse; de là le nom de *gaz hilarant*, qui lui a été donné par H. Davy. Il faut ajouter que ces effets d'excitation n'ont pas été constatés par les derniers observateurs qui ont opéré sur du gaz protoxyde d'azote pur

Le protoxyde d'azote se dissout environ dans son volume d'eau.

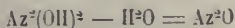
ACIDE HYPOAZOTEUX.



$Az^2(OH)^2$

On l'obtient à l'état de solution aqueuse, en décomposant exactement l'hypoazotite d'argent par l'acide chlorhydrique. Cette solution aqueuse est incolore, fortement acide et assez stable. Elle précipite l'iode de l'iodure de potassium et décolore le permanganate de potassium. Traitée par l'acide sulfurique elle fournit du

rotoxyde d'azote : ce dernier est donc l'anhydride de l'acide hy-
ɔazoteux



$$Az^2(OH)^2 - H^2O = Az^2O$$

L'hypoazotite d'argent $Az^2O^2Ag^2$ s'obtient en réduisant une solution d'azotite de potassium par l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium. La solution donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune d'hypoazotite d'argent. Ce sel fait explosion lorsqu'on le chauffe au-dessus de 110°.

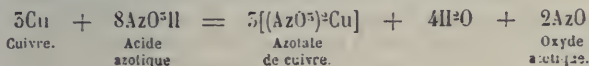
BIOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTIQUE.

AzO

Densité rapportée à l'air	1.039
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume)	15
Poids de la molécule AzO (poids de 2 volumes)	30

Découvert en 1772 par Hales.

Préparation. — On obtient le bioxyde d'azote en décomposant à froid l'acide azotique étendu par le cuivre métallique.



$$\underset{\text{Cuivre.}}{3Cu} + \underset{\text{Acide azotique}}{8AzO^3H} = \underset{\text{Azotate de cuivre.}}{3[(AzO^3)^2Cu]} + 4H^2O + \underset{\text{Oxyde azotique.}}{2AzO}$$

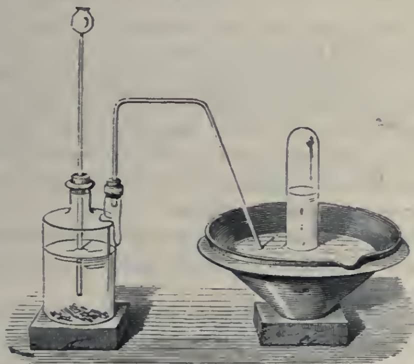
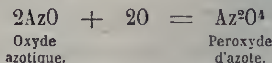


Fig. 65.

Dans un flacon d'un demi-litre, on introduit de la tournure de cuivre et de l'eau, puis, par le tube à entonnoir, de l'acide azotique ordinaire; celui-ci est attaqué immédiatement par le cuivre, qui se dissout en formant de l'azotate (*fig.* 65). En même temps, il se

dégage du bioxyde d'azote. Ce gaz, absorbant l'oxygène de l'air, se convertit en vapeurs rouges qui deviennent aussitôt visibles dans le flacon; mais le dégagement du bioxyde d'azote continuant, l'atmosphère du flacon se décolore peu à peu. Le gaz qui se dégage est alors recueilli dans des éprouvettes remplies d'eau.

Propriétés. — Le bioxyde d'azote ou oxyde azotique est un gaz incolore. Il a été liquéfié récemment par M. Cailletet. Il est décomposable par la chaleur, mais moins facilement que le protoxyde. Il est à peine soluble dans l'eau qui n'en prend qu'un vingtième de son volume. Sa propriété caractéristique est d'absorber la moitié de son volume d'oxygène à la température ordinaire, pour passer à l'état de peroxyde d'azote ou vapeurs nitreuses.



$$2AzO + 2O = Az^2O^4$$

Oxyde azotique. — Peroxyde d'azote.

Le bioxyde d'azote entretient la combustion de certains corps. Le phosphore enflammé y brûle avec un vif éclat ; cependant ce gaz ne rallume pas, comme l'oxygène et le protoxyde d'azote, une bougie qui présente encore quelques points en ignition.

L'hydrogène le décompose, à une température peu élevée, en formant de l'eau et de l'azote. Le mélange des deux gaz, à volumes égaux, s'enflamme à l'approche d'une bougie.

Expérience. Dans un flacon rempli de bioxyde d'azote, je laisse tomber quelques gouttes de sulfure de carbone, liquide très-volatil dont les vapeurs vont se mêler immédiatement avec le gaz. En approchant une bougie allumée du mélange, je vois éclater une vive lumière : le soufre et le charbon du sulfure de carbone ont été brûlés par l'oxygène du bioxyde d'azote.

Les radiations lumineuses que produit cette combustion déterminent, comme la lumière solaire, la combinaison instantanée du chlore et de l'hydrogène.

Lorsqu'on fait passer du bioxyde d'azote mélangé avec un excès d'hydrogène dans un tube renfermant de la mousse de platine chauffée, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque.



$$AzO + 5H = H^2O + AzH^3$$

Dans d'autres circonstances il peut se produire de l'hydroxylamine (p. 154).

Une solution de sulfate ferreux absorbe avec avidité le bioxyde

'azote en se colorant en brun foncé. C'est là une propriété caractéristique de ce gaz.

ANHYDRIDE AZOTEUX.



Az^2O^3

L'anhydride azoteux prend naissance lorsqu'on dirige dans un écipient fortement refroidi un mélange de bioxyde d'azote en grand excès et d'oxygène.

Il se forme en même temps que l'acide azotique, lorsqu'on traite e peroxyde d'azote par une petite quantité d'eau froide.



$$2Az^2O^4 + H^2O = 2AzO^3H + Az^2O^3$$

Peroxyde d'azote. — Acide azotique. — Anhydride azoteux.

C est un liquide bleu qui bout à une basse température.

ACIDE AZOTEUX.



$AzO^2H = AzO.OH$

Il n'est pas connu à l'état de liberté.

Les azotites alcalins se forment par l'action de la chaleur sur es azotates :



$$AzO^3K = AzO^2K + O$$

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à l'azotite de potassium l se dégage des vapeurs rouges, mélange de peroxyde et de bioxyde d'azote. On peut admettre que dans cette réaction l'acide azoteux mis en liberté se déshydrate et que l'anhydride azoteux ainsi formé se dédouble suivant l'équation :



$$Az^2O^3 = AzO + AzO^2$$

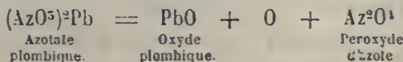
En solution très-étendue, l'acide azoteux mis en liberté par l'acide sulfurique peut agir comme désoxydant : il décolore le permanganate de potassium.

PEROXYDE D'AZOTE OU VAPEUR NITREUSE.



AzO^2 ou Az^2O^4

Préparation. — Lorsqu'on chauffe au rouge l'azotate de plomb bien sec, il se décompose en oxyde de plomb et en vapeurs rouges, que l'on peut condenser en les dirigeant dans un récipient bien refroidi.



$$(AzO^3)^2Pb = PbO + O + Az^2O^4$$

Azotate plombique. — Oxyde plombique. — Peroxyde d'azote

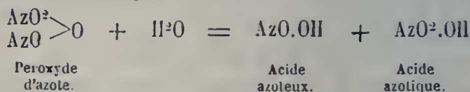
Les premières portions de peroxyde d'azote que l'on recueille sont ordinairement colorées en vert : elles renferment une trace d'humidité. Si l'on change le récipient, il s'y condense un liquide jaune qui se prend à — 10° en une masse cristalline.

Propriétés. — Le peroxyde d'azote est un liquide mobile, presque incolore à une très-basse température. Il se colore un peu plus à 0°; il devient d'un brun orangé à + 15°. Il bout à 22°; sa vapeur est rouge. Près du point d'ébullition, elle présente une condensation qui répond à la formule Az^2O^4 (Wanklyn et Playfair, Müller). Cela veut dire que 2 atomes d'azote et 4 atomes d'oxygène sont condensés en 2 volumes pour former la molécule Az^2O^4, et occupent le même espace que deux atomes (une molécule) d'hydrogène.

Mais cette vapeur se dissocie à une température plus élevée, c'est-à-dire qu'elle se décompose de manière à occuper graduellement un volume double de celui qu'elle occupait d'abord. Les 2 atomes d'azote et les 4 atomes d'oxygène combinés dans Az^2O^4 et qui occupaient 2 volumes à une basse température, en occupent 4 vers 70°.

Les vapeurs rouges de peroxyde d'azote sont très-corrosives et très-dangereuses à respirer.

Nous savons qu'une petite quantité d'eau glacée décompose le peroxyde d'azote en anhydride azoteux et en acide azotique. Sous l'influence d'une plus grande quantité d'eau, il se décompose en acides azoteux et azotique.



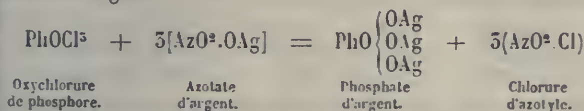
D'après cette réaction on peut considérer le peroxyde d'azote comme l'anhydride mixte azoteux-azotique.

Lorsqu'on dirige sur de l'éponge de platine chauffée un mélange de vapeurs rouges et d'hydrogène, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque.

Chlorure et bromure d'azotyle. — Comme le bioxyde d'azote, qu'on pourrait nommer nitrosyle, la vapeur rouge peut jouer le rôle de radical. Il existe un chlorure et un bromure de peroxyde d'azote ou d'azotyle.

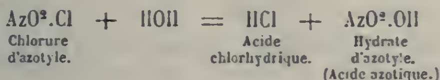


Le dernier composé se forme, avec d'autres produits, lorsqu'on fait réagir le brome sur les vapeurs rouges à une très-basse température. Tout récemment MM. Odet et Vignon ont obtenu le chlorure d'azotyle en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'azotate d'argent.

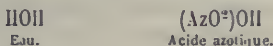


Ainsi obtenu, le chlorure d'azotyle est un liquide légèrement coloré en jaune, bouillant à + 5° et qui ne se solidifie qu'à — 31°.

En réagissant sur l'eau, il forme l'hydrate d'azotyle ou acide azotique.

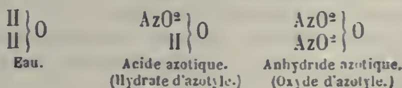


Dans cette réaction, l'acide azotique se forme par double décomposition, aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène, enlevé par le chlore, est remplacé par le radical azotyle. On est donc en droit de dire que l'eau et l'acide azotique appartiennent au même type.



On voit que, dans l'acide azotique $(AzO^2)'OH$ le groupe d'atomes $(AzO^2)'$ tient la place d'un atome d'hydrogène de l'eau (H)OH. C'est ce qu'on exprime en disant que ce groupe d'atomes est un radical monoatomique. L'accent ′ en marque l'atomicité.

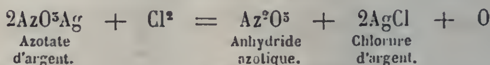
Mais l'atome d'hydrogène qui demeure dans l'hydrate d'azotyle ou acide azotique peut être remplacé à son tour par 1 groupe azotyle. Il résulte de cette nouvelle substitution un oxyde d'azotyle, qui est l'anhydride azotique ou acide azotique anhydre. Comme l'acide azotique, il appartient au type eau. Les formules suivantes, qu'on nomme typiques, font apparaître clairement ces relations :



Nous allons décrire ces importants composés.

ANHYDRIDE AZOTIQUE.

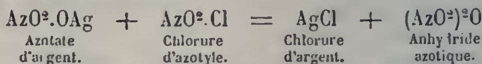
M. H. Sainte-Claire Deville a obtenu ce corps en faisant réagir le chlore sur l'azotate d'argent chauffé de 58 à 60°.



$$2AzO^3Ag + Cl^2 = Az^2O^5 + 2AgCl + O$$

Azotate d'argent. — Anhydride azotique. — Chlorure d'argent.

MM. Odet et Vignon l'ont obtenu récemment en dirigeant sur l'azotate d'argent chauffé à 70° les vapeurs du chlorure d'azotyle (page 162).



$$AzO^2.OAg + AzO^2.Cl = AgCl + (AzO^2)^2O$$

Azotate d'argent. — Chlorure d'azotyle. — Chlorure d'argent. — Anhydride azotique.

On obtient aussi l'anhydride azotique, comme l'a fait voir M. Berthelot, par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'acide azotique concentré :



$$2AzO^3H - H^2O = Az^2O^5$$

L'anhydride azotique est solide et cristallise en prismes droits à base rhombe. Il fond à 29°,5; il entre en ébullition de 48 à 50°. Il est très instable et détone spontanément lorsqu'on le conserve, même à une basse température.

ACIDE AZOTIQUE.



AzO^3H

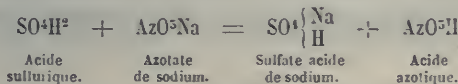
État naturel. — L'atmosphère renferme souvent une trace de vapeur d'acide azotique ou d'autres composés d'oxygène et d'azote, et l'on rencontre dans les pluies d'orage de petites quantités d'azotate et d'azotite d'ammoniaque. Un courant d'air que l'on fait passer pendant longtemps à travers une solution de carbonate de potasse y laisse de l'azotate de potassium. (Cloez.) On peut admettre que les composés d'oxygène et d'azote se forment dans l'atmosphère par l'action de l'électricité sur les éléments de l'air.

Les azotates de potassium, de sodium, de magnésium, de calcium se rencontrent dans le sol, souvent en abondance. Ils se forment partout où des matières organiques azotées se décomposent, à l'air, en présence de matières poreuses et de bases alcalines. C'est l'am

noniaque provenant de cette décomposition qui s'oxyde dans ces onditions.

il résulte des expériences de M. Cloez que les éléments de l'air euvent, en s'unissant directement, concourir à la formation des zotates dans le sol, toutes les fois qu'il s'y trouve des bases alcanes et des matières oxydables.

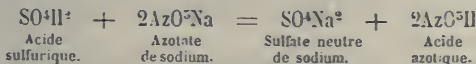
Préparation. — On obtient l'acide azotique en décomposant n azotate alcalin par l'acide sulfurique. Dans les laboratoires, on xécute cette opération dans une cornue de verre, dont le col s'engage, sans bouchon, dans un ballon récipient qu'on a soin de refroiir. On emploie 98 parties d'acide sulfurique concentré et 85 parties 'azotate de sodium. Lorsqu'on chauffe, la masse laisse dégager des peurs d'acide azotique, auxquelles se mêlent, au commencement e l'opération, quelques vapeurs rouges. L'acide se condense dans récipient sous forme d'un liquide jaune, répandant des vapeurs anches à l'air. Il reste dans la cornue du sulfate acide de soum.



$$SO^4H^2 + AzO^3Na = SO^4\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right. + AzO^3H$$

Acide sulfurique. — Azotate de sodium. — Sulfate acide de sodium. — Acide azotique.

Dans les arts, on décompose l'azotate de sodium par un acide lfurique moins concentré (62° Baumé). On évite ainsi la décomsition de l'acide azotique pendant l'opération. Celle-ci s'exécute ns une chaudière en fonte A (*fig.* 66), dont la tubulure latérale B, rnie intérieurement d'un tube en grès, se trouve en communican avec une série de *bonbonnes* en grès C, où l'acide se condense. température s'élevant à la fin de l'opération, il se forme du sule neutre de sodium.



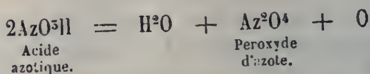
$$SO^4H^2 + 2AzO^3Na = SO^4Na^2 + 2AzO^3H$$

Acide sulfurique. — Azotate de sodium. — Sulfate neutre de sodium. — Acide azotique.

Propriétés. — Lorsqu'il est parfaitement pur, l'acide azotique un liquide incolore ; mais il jaunit rapidement à la lumière, en rouvant une décomposition partielle. Exposé à l'air, il répand s fumées blanches abondantes. Il se congèle à — 49° ; il bout 86°.

Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé

au rouge, elle se décompose en peroxyde d'azote, en oxygène et en eau.



$$2AzO^3H = H^2O + Az^2O^4 + O$$

Acide azotique. — Peroxyde d'azote.

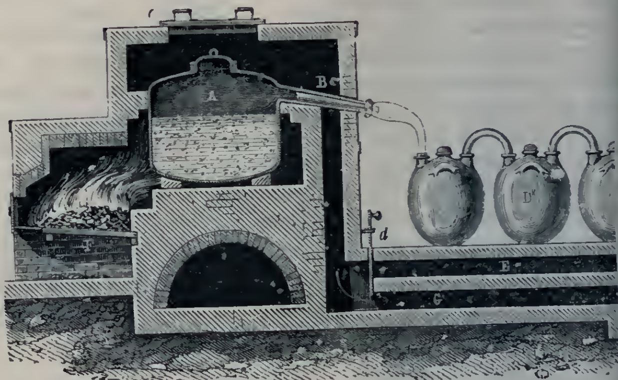


Fig. 66.

L'acide azotique se mêle à l'eau en produisant une élévation d
température. L'acide étendu, formé par le mélange de 42,8 partie
d'eau et de 100 parties d'acide concentré, est un liquide incolor
d'une densité de 1,42; il bout d'une manière constante à 123°, san
qu'on puisse néanmoins le considérer comme un composé défin
(Roscoe.)

L'acide azotique abandonne facilement une portion de son oxy
gène aux corps qui en sont avides. Il oxyde énergiquement le soufr
le phosphore, l'arsenic, l'iode, le silicium, le charbon, la plupa
des métaux.

Expériences. 1° Je touche la surface de l'acide concentré avec u
charbon incandescent, et je vois la combustion activée par sui
de la décomposition de l'acide azotique; en même temps app
raissent des vapeurs rouges.

2° Je verse le même acide sur du cuivre; il est énergiqueme
décomposé et donne un dégagement abondant de bioxyde d'azot
qui se convertit en vapeurs rouges au contact de l'air.

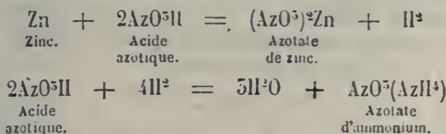
Certains métaux attaquent l'acide étendu plus facilement que l'acide concentré; tel est le fer.

Expérience. Je verse de l'acide azotique étendu sur des pointes de Paris; il est énergiquement attaqué et je constate un vif dégagement de vapeurs rouges. Je prends une nouvelle portion des mêmes pointes et je les jette dans de l'acide concentré; elles s'y maintiennent intactes. Bien plus, après avoir décanté cet acide, je puis le remplacer par l'acide étendu, sans que celui-ci subisse une décomposition; le fer est devenu *passif*, en se recouvrant d'une mince couche de gaz. Mais il suffit de le toucher avec un fil de cuivre pour qu'il redevienne actif, c'est-à-dire pour qu'il attaque immédiatement l'acide étendu.

L'action de l'étain sur l'acide azotique est digne de remarque. Il en dégage des torrents de vapeurs rouges et se transforme en une poudre blanche, qui est de l'acide stannique. Dans cette réaction, il se forme aussi, aux dépens des éléments de l'acide azotique, de petites quantités d'ammoniaque et d'hydroxylamine (page 154), qui demeurent unies à un excès d'acide.

Mais nous pouvons réaliser d'une manière plus complète cette réduction de l'acide azotique en ammoniaque.

Expérience. Voici de l'eau à laquelle j'ai ajouté une petite quantité d'acide azotique. J'y laisse tomber du zinc; le métal s'y dissout lentement et sans dégagement de gaz, et, au bout de quelque temps, la liqueur renferme de l'azotate de zinc et de l'azotate d'ammoniaque. C'est l'hydrogène d'une portion de l'acide azotique mis en liberté par le zinc qui réduit, au moment où il tend à se dégager, c'est-à-dire à *l'état naissant*, une autre portion de l'acide azotique, formant ainsi de l'eau et de l'ammoniaque.



$$\underset{\text{Zinc.}}{Zn} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} = \underset{\text{Azotate de zinc.}}{(AzO^3)^2Zn} + H^2$$

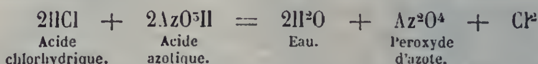
$$\underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} + 4H^2 = 3H^2O + \underset{\text{Azotate d'ammonium.}}{AzO^3(AzH^4)}$$

Le bioxyde d'azote décompose l'acide azotique. Lorsqu'on fait passer un courant de ce gaz à travers de l'acide azotique, celui-ci se colore, suivant sa concentration, en brun, en jaune, en vert bleuâtre. L'acide azotique se trouve réduit dans ces conditions par le bioxyde d'azote, et il se forme du peroxyde d'azote ou de l'acide

azoteux qui restent dissous dans la liqueur, en la colorant le premier en brun, le second en bleu ou en vert.

L'acide azotique est un des acides les plus importants; on en fait un grand usage comme réactif. On l'emploie dans la fabrication de l'acide sulfurique (page 104). On s'en sert pour oxyder certaines matières organiques, telles que le sucre et l'amidon, qu'il convertit en acide oxalique.

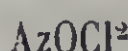
Eau régale. — On nomme ainsi un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique. Ce liquide dissout l'or, et il doit cette propriété au chlore, qui est mis en liberté par l'action mutuelle des deux acides.



$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzO^3H} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4} + Cl^2$$

Abandonné à lui-même, ce mélange se colore peu à peu en jaune, en se décomposant partiellement, comme l'indique l'équation précédente; mais cette décomposition est limitée et ne s'effectue en totalité qu'en présence d'un métal capable d'absorber le chlore.

Mais l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique donne lieu à d'autres produits signalés par Gay-Lussac et par M. Baudrimont; ce sont des composés ternaires d'oxygène, d'azote et de chlore. L'un deux est une vapeur rouge, condensable à — 7° en un liquide rouge orangé. La composition de ce corps est probablement exprimée par la formule



$$AzOCl^2$$

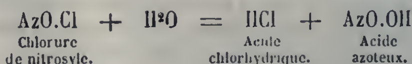
On peut l'envisager comme du peroxyde d'azote, dont 1 atome d'oxygène serait remplacé par une quantité équivalente, c'est-à-dire par 2 atomes de chlore.

L'autre est un gaz qui ne se liquéfie que par l'action d'un froid intense : c'est le chlorure de nitrosyle.



$$AzO.Cl$$

En réagissant sur l'eau, il forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide azoteux.



$$\underset{\text{Chlorure de nitrosyle.}}{AzO.Cl} + H^2O = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzO.OH}$$

On voit que le chlorure de nitrosyle est à l'acide azoteux ce que

le chlorure d'azotyle (page 161) est à l'acide azotique. Les formules suivantes montrent le parallélisme de ces composés :

$AzO.Cl$	$\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right\}O$
Chlorure de nitrosyle.	Acide azoteux.	Anhydride azoteux.
$AzO^2.Cl$	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O$
Chlorure d'azotyle.	Acide azotique.	Anhydride azotique

PHOSPHORE

$Ph = 31$

Densité de vapeur rapportee à l'air. 4,32
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène. 61.01

Découvert par Brandt en 1669.

Un alchimiste de Hambourg, Brandt, s'avisa un jour de chercher la pierre philosophale dans l'urine; il en retira le phosphore, en 1669.

Kunckel, ayant eu connaissance de cette découverte, parvint, de son côté, à extraire du phosphore de l'urine; mais ce liquide ne renferme qu'une petite quantité de phosphates et ne pouvait donner que des traces de phosphore. Ce corps ne commença à être connu des chimistes qu'à partir de l'époque où Gahn en constata l'existence dans les os, et où Scheele apprit à l'en extraire.

Le procédé de ce grand chimiste est encore en usage aujourd'hui. Il consiste à traiter la cendre d'os par l'acide sulfurique étendu. Le phosphate de chaux des os, qui est un phosphate tricalcique, est ainsi converti en phosphate monocalcique, dit phosphate acide de chaux.

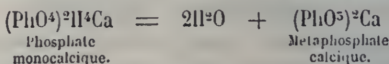


$$(PhO^4)^2Ca^3 + 2SO^4H^2 = (PhO^4)^2H^4Ca + 2SO^4Ca$$

Phosphate tricalcique. — Phosphate monocalcique. — Sulfate calcique.

Ce dernier est soluble; on le sépare par filtration du sulfate de calcium, on évapore la solution et on la mêle avec du charbon en poudre. On dessèche ce mélange et on le porte progressivement au rouge, dans une chaudière de fonte. Le phosphate acide se con-

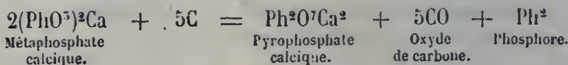
vertit alors en métaphosphate, en perdant deux molécules d'eau



$$(PhO^4)^2H^4Ca = 2H^2O + (PhO^3)^2Ca$$

Phosphate monocalcique. — Métaphosphate calcique.

Celui-ci, étant fortement calciné en présence du charbon dans des cornues de grès C (*fig.* 67), se décompose en donnant du phosphore, de l'oxyde de carbone, et en laissant un résidu de pyrophosphate calcique.



$$2(PhO^3)^2Ca + 5C = Ph^2O^7Ca^2 + 5CO + Ph^2$$

Métaphosphate calcique. — Pyrophosphate calcique. — Oxyde de carbone. — Phosphore.

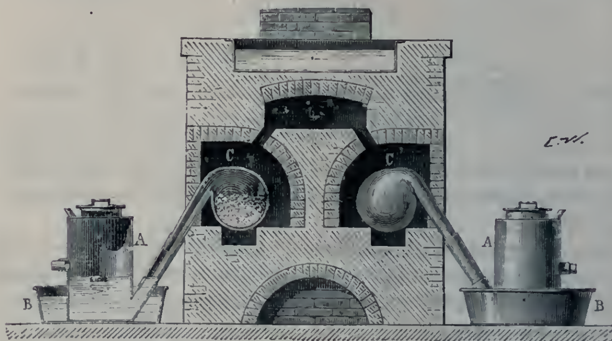


Fig. 67.

Le phosphore se condense dans l'eau du récipient A, dans lequel s'engage le col de la cornue C.

Comme il est impossible de chasser toute l'eau du phosphate acide, il se forme, par suite de la décomposition de cette eau par le charbon, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, auxquels se mêle une petite quantité d'hydrogène phosphoré.

100 kilogrammes d'os fournissent de 8 à 9 kilogrammes de phosphore. Pour purifier ce dernier, on l'enferme dans une peau de chamois, et, après avoir trempé celle-ci dans l'eau à 50°, on comprime fortement; le phosphore passe au travers et se rassemble sous l'eau. Pour le mouler en bâtons, on l'aspire dans des tubes de verre légèrement coniques, qu'on plonge ensuite dans l'eau froide; le phosphore solidifié en sort facilement.

Propriétés physiques du phosphore. — Récemment fondu, le phosphore est un corps transparent, incolore ou jaunâtre, flexible et assez mou pour être entamé facilement par l'ongle. Un millième de soufre le rend dur et cassant. Il est doué d'une odeur assez forte qui rappelle celle de l'ail. Sa densité à 10° est égale à 1,83. Il fond à 44° et bout à 290° ; sa vapeur est incolore et possède une densité de 4,32 par rapport à l'air, et de 61,1 par rapport à l'hydrogène.

Si un volume d'hydrogène pèse 1, un volume de vapeur de phosphore pèse donc 61,1. Ce dernier nombre devrait donc représenter le poids de 1 atome de phosphore ; or il représente le poids de 2 atomes de phosphore, et l'on voit que la vapeur de phosphore offre cette singulière anomalie qu'elle renferme sous le même volume deux fois plus d'atomes que les gaz simples, tels que l'hydrogène ou l'azote. Si un volume d'hydrogène renferme 1 atome, un volume de vapeur de phosphore en renferme 2, et la chaleur ne parvient pas à dissocier ces 2 atomes, de manière à leur faire occuper 2 volumes au lieu de 1. La vapeur d'arsenic présente la même anomalie.

H	Az	Ph^2	As^2
1 vol. d'hydrogène.	1 vol. d'azote.	1 vol. de vapeur de phosphore	1 vol. de vapeur d'arsenic.

Le phosphore se vaporise bien au-dessous de son point d'ébullition. A la température ordinaire, il émet des vapeurs dans le vide et même dans l'air. Il luit dans l'obscurité : de là son nom, qui signifie porte-lumière (de φῶς et de φέρω). La cause de ce phénomène est encore obscure. On a pensé qu'il était lié à l'oxydation lente que le phosphore subit dans l'air.

Lorsqu'on conserve sous l'eau un bâton de phosphore transparent, il devient peu à peu opaque et se couvre d'un enduit pulvérulent d'un blanc jaunâtre, tandis que les parties centrales conservent leur transparence. Ce phosphore blanc n'est autre chose que du phosphore pur qui s'est divisé spontanément en une multitude de parcelles offrant une apparence cristalline. Quelques-unes se détachent et, restant suspendues dans l'eau, lui donnent la propriété de répandre des lueurs dans l'obscurité.

Lorsqu'on introduit un bâton de phosphore dans un flacon renfermant du sulfure de carbone, il s'y dissout rapidement. La solu-

tion, soumise à une évaporation lente, laisse déposer le phosphore sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux.

Mais voici un corps d'un rouge brun foncé qui est aussi du phosphore, bien qu'il ne répande pas de lueurs dans l'obscurité. Je le chauffe à 50°; il n'entre pas en fusion et ne s'enflamme pas, comme fait le phosphore ordinaire. Je le jette dans le sulfure de carbone; il ne s'y dissout point. Il est amorphe, dur et possède une cassure conchoïde. Sa densité est de 2,14 (Brodie). Tandis que le phosphore ordinaire est un poison des plus dangereux, ce corps rouge est sans action sur l'économie. En un mot, on constate entre ce corps et le phosphore de telles différences de propriétés, qu'on croirait avoir un nouvel élément sous les yeux. Il n'en est rien cependant, et l'on peut s'en convaincre en chauffant la substance rouge à 260°. A cette température, elle fond et se convertit en phosphore ordinaire, qui s'enflamme au contact de l'air.

Cette substance est ce qu'on nomme le *phosphore rouge* ou *amorphe*. Elle résulte d'une modification physique que la lumière ou la chaleur impriment au phosphore ordinaire. Qu'on expose un bâton de phosphore à l'insolation directe, on verra sa surface rougir; qu'on le maintienne longtemps à 240° environ, comme M. Schrœtter l'a fait le premier, il finira par se convertir tout entier en phosphore rouge.

Cette transformation s'accomplit aussi sous l'influence de certains agents chimiques, par exemple lorsqu'on chauffe le phosphore avec une très-petite quantité d'iode (E. Kopp, Brodie). Ainsi préparé, ce corps se volatilise, comme l'arsenic, sans fondre, et peut être distillé sans altération en se condensant en une masse noire qui ne renferme que des traces d'iode.

On a décrit sous le nom de *phosphore métallique*, un corps qu'on obtient en chauffant au rouge obscur, en tubes scellés, du phosphore avec du plomb. Ce métal dissout le phosphore et le laisse déposer par le refroidissement en cristaux noirs doués d'un éclat métallique. Sa densité est de 2,34. Il est encore moins actif que le phosphore amorphe.

Propriétés chimiques du phosphore. — Le phosphore ordinaire possède une grande affinité pour l'oxygène. Exposé à l'air, il s'oxyde lentement, et de cette combustion lente résulte un mé-

lange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique, qui condense l'humidité de l'air. Schœnbein a prouvé que l'oxydation lente du phosphore est accompagnée de la formation de petites quantités d'ozone et d'eau oxygénée. Il admet qu'il se produit en même temps de l'azotite d'ammoniaque.

Chauffé à l'air à une température de 60°, le phosphore s'enflamme et brûle en répandant une vive lumière et des vapeurs blanches d'acide phosphorique anhydre. Dans l'oxygène, cette combustion s'accomplit avec un éclat incomparable.

Expérience. Du phosphore est fondu sous l'eau chaude dans un verre à pied. J'y plonge (*fig.* 68) un tube effilé, par lequel je fais arriver un courant d'oxygène; chaque bulle qui arrive au contact du phosphore produit une vive lumière, et je vois en réalité ce corps brûler sous l'eau.

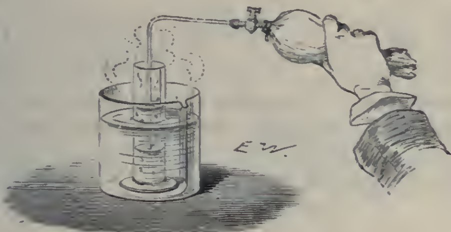


Fig. 68.

Si je projette un morceau de phosphore dans un flacon de chlore sec, il se manifeste, de même, un phénomène de combustion vive, et il se produit du perchlorure de phosphore.

Usages du phosphore. — Ce corps est principalement employé pour la fabrication des allumettes. La pâte inflammable qui garnit ces dernières renferme du phosphore ordinaire ou amorphe. Dans le premier cas le phosphore y est disséminé dans un mélange de substances inertes, tels que le sable, l'ocre, empâtés par la colle forte. Il prend feu à l'air, par le frottement. Dans le second cas, l'inflammation du phosphore amorphe peu combustible est déterminée par le chlorate de potassium, auquel on ajoute aussi du sulfure d'antimoine. Toutes ces substances sont mélangées dans la pâte qui garnit l'allumette. Quelquefois cette dernière est garnie

d'une pâte formée de chlorate de potassium et de sulfure d'antimoine, mélange qui ne s'enflamme que sur un grattoir spécial, dont la surface est revêtue de phosphore amorphe et de sulfure d'antimoine. Tous ces mélanges sont agrégés par la colle forte.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.

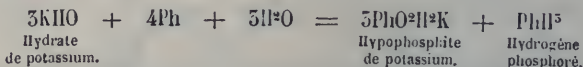


PhH^3

Densité rapportée à l'air	1,134
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). . . .	17
Poids de la molécule PhH^3 (poids de 2 vol.).	34

Découvert en 1783 par Gengembre.

Lorsqu'on chauffe du phosphore avec de la potasse, il se dégage un gaz qui s'enflamme spontanément au contact de l'air ; c'est de l'hydrogène phosphoré. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



$$3KHO + 4Ph + 3H^2O = 3PhO^2H^2K + PhH^3$$

Hydrate de potassium. — Hypophosphite de potassium. — Hydrogène phosphoré.

Préparation. — 1° Pour préparer le gaz hydrogène phosphoré, on peut chauffer du phosphore avec un lait de chaux épais, dont

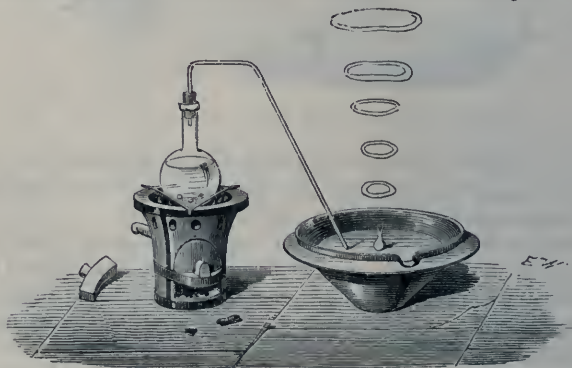


Fig. 69.

on remplit presque entièrement un ballon (*fig.* 69). On recueille le gaz sur l'eau ; dès que les bulles d'hydrogène phosphoré crèvent à la surface de l'eau, elles s'enflamment spontanément en produisant

une vive lumière et une fumée blanche. Il arrive souvent que celle-ci forme une couronne qui va s'élargissant à mesure qu'elle s'élève dans l'air.

2° Le même gaz, spontanément inflammable, se dégage lorsqu'on jette dans l'eau (*fig.* 70) du phosphure de calcium, substance brune que l'on obtient à l'état impur en faisant passer de la vapeur de phosphore sur des morceaux de craie incandescente. Ce phosphure de calcium décompose l'eau instantanément avec formation d'hypophosphite de calcium et d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

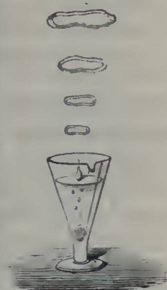


Fig. 70.

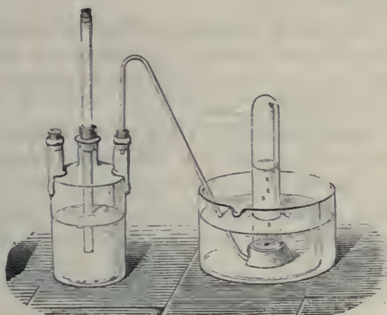
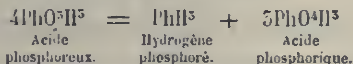


Fig. 71.

Mais lorsqu'on traite le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique, il laisse dégager un gaz hydrogène phosphoré (*fig.* 71), qui ne s'enflamme qu'à l'approche d'une bougie allumée.

Ce gaz prend naissance, dans ce cas, par double décomposition entre l'acide chlorhydrique et le phosphure de calcium. Le calcium s'unit au chlore pour former du chlorure de calcium, et l'hydrogène de l'acide chlorhydrique se porte sur le phosphore.

3° De même, lorsqu'on chauffe fortement dans une petite cornue de l'acide phosphoreux, il laisse dégager un hydrogène phosphoré qui ne s'enflamme point spontanément à l'air.



$$4PhO^3H^3 = PhH^3 + 3PhO^4H^3$$

Acide phosphoreux. — Hydrogène phosphoré. — Acide phosphorique.

Propriétés. — Le gaz ainsi préparé est incolore et possède une odeur alliacée. Il est très-peu soluble dans l'eau. Il est soluble dans

l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'il est pur, il ne s'enflamme à l'air qu'à la température de 100°, et brûle alors avec une flamme blanche très-éclairante. Mais comment expliquer cette différence de propriétés du gaz hydrogène phosphoré, spontanément ou non spontanément inflammable ? Elle est due, d'après M. Paul Thenard, à cette circonstance, que le gaz préparé à l'aide des premiers procédés indiqués plus haut renferme à l'état de mélange un phosphure Ph^2H^4. C'est un liquide très-volatil, extrêmement inflammable et dont la vapeur répandue en très-petite quantité dans l'hydrogène phosphoré, communique à ce dernier la propriété de s'enflammer spontanément à l'air.

L'hydrogène phosphoré est souvent mélangé avec de l'hydrogène libre. On peut séparer les deux gaz en agitant le mélange avec du sulfate de cuivre, qui absorbe le premier avec formation de phosphure de cuivre noir.

La composition de l'hydrogène phosphoré PhH^3 rappelle celle de l'ammoniaque AzH^3, et l'analogie entre les deux gaz se révèle, de plus, par la propriété que possède le premier, comme le second, de s'unir à l'acide iodhydrique. Il existe un iodhydrate d'hydrogène phosphoré, corps solide très-bien défini et cristallisable en cubes brillants.

$PhH^3,HI = PhH^4I$, iodhydrate d'hydrogène phosphoré (iodure de phosphonium.)
$AzH^3,HI = AzH^4I$, iodhydrate d'ammoniaque (iodure d'ammonium).

Ajoutons qu'on a signalé l'existence d'un phosphure d'hydrogène solide, auquel on attribue la formule Ph^4H^2.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE

Il en existe deux, savoir :

Un trichlorure de phosphore. . . . . . $PhCl^3$
Un pentachlorure. . . . . $PhCl^5$

On connaît en outre :

Un oxychlorure. . . . . $PhOCl^3$
Un sulfochlorure . . . . $PhSCl^3$

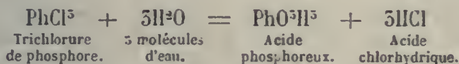
TRICHLORURE DE PHOSPHORE (PROTOCHLORURE).

$PhCl^3$

Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore sec sur du phosphore que l'on chauffe dans une petite cornue tubulée, il se forme une

combinaison liquide de chlore et de phosphore, que l'on condense dans un récipient refroidi. C'est le trichlorure de phosphore $PhCl^3$, liquide incolore, fumant, d'une densité de 1,45 et qui bout à 74°.

Expérience. Je le verse dans l'eau ; il tombe d'abord au fond et disparait ensuite rapidement en émettant les vapeurs blanches d'acide chlorhydrique et en formant de l'acide phosphoreux, qui reste dissous.



$$PhCl^3 + 3H^2O = PhO^3H^3 + 3HCl$$

Trichlorure de phosphore. — 3 molécules d'eau. — Acide phosphoreux. — Acide chlorhydrique.

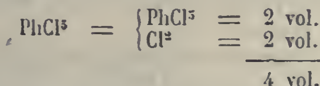
PENTACHLORURE DE PHOSPHORE (PERCHLORURE).



$PhCl^5$

Au contact d'un excès de chlore, le trichlorure de phosphore en absorbe 2 atomes et se condense en un corps solide, jaune, cristallin, le pentachlorure de phosphore $PhCl^5$.

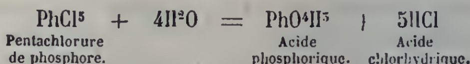
Ce corps est volatil et se sublime, sans fondre, lorsqu'on le chauffe, même au-dessous de 100°. Sous une pression plus forte que celle de l'atmosphère, il fond à 148° et bout à une température très-peu supérieure. Sa densité de vapeur prise à 336° et réduite à 0° a été trouvée égale à 3,656. (Cahours.) Cette densité devrait être double en supposant que la molécule de perchlorure de phosphore $PhCl^5$ occupât 2 volumes de vapeur, H^2 occupant de même 2 volumes. Il y a donc là une anomalie, mais elle n'est qu'apparente ; car il y a de bonnes raisons de croire qu'à la température de 336° la vapeur de perchlorure de phosphore n'existe plus et qu'elle s'est décomposée ou dissociée en un mélange de trichlorure de phosphore et de chlore, mélange qui donne 4 volumes de vapeur pour une molécule de $PhCl^5$ dissociée.



$$PhCl^5 = \begin{cases} PhCl^3 = 2 \text{ vol.} \\ Cl^2 = 2 \text{ vol.} \end{cases} \quad \overline{4 \text{ vol.}}$$

En effet, lorsqu'on prend la densité de vapeur du perchlorure de phosphore, en la diffusant dans la vapeur de protochlorure, ce qui a pour effet d'empêcher la dissociation, on trouve pour cette densité un chiffre qui correspond sensiblement à la densité théorique (7,24). (A. Wurtz.)

Le pentachlorure de phosphore décompose l'eau avec une énergie extrême, en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique.



$$PhCl^5 + 4H^2O = PhO^4H^3 + 5HCl$$

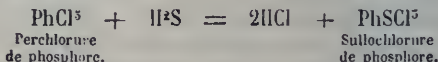
Pentachlorure de phosphore. — Acide phosphorique. — Acide chlorhydrique.

Au contact d'une petite quantité d'eau, il dégage de même de l'acide chlorhydrique et échange 2 atomes de chlore contre 1 atome d'oxygène, formant un liquide incolore qu'on nomme oxychlorure de phosphore. Lorsqu'on le chauffe dans un courant de gaz sulfhydrique, le perchlorure de phosphore se convertit en sulfochlorure, liquide incolore, bouillant à 126°.



$$PhCl^5 + H^2O = 2HCl + PhOCl^3$$

Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore.



$$PhCl^5 + H^2S = 2HCl + PhSCl^3$$

Perchlorure de phosphore. — Sulfochlorure de phosphore.

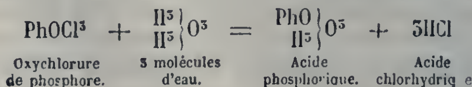
OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.



$PhOCl^3$

On obtient aisément ce corps en abandonnant le perchlorure de phosphore à l'air humide, jusqu'à ce qu'il soit liquéfié, et soumettant ensuite ce liquide à la distillation. (A. Wurtz.) Il prend naissance dans un très-grand nombre de réactions, lorsqu'on chauffe le perchlorure de phosphore avec des acides hydratés, tels que l'acide oxalique, l'acide borique, etc., ou avec des oxydes, des acides anhydres, tels que l'anhydride phosphorique. Dans ces cas, 1 atome d'oxygène du corps oxygéné est échangé contre 2 atomes de chlore du pentachlorure. (Gerhardt.)

L'oxychlorure de phosphore est un liquide incolore, bouillant à 110°. Versé dans l'eau, il tombe au fond et se décompose immédiatement en acide chlorhydrique et en acide phosphorique.



$$PhOCl^3 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3HCl$$

Oxychlorure de phosphore. — 3 molécules d'eau. — Acide phosphorique. — Acide chlorhydrique.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE BROME ET L'IODE.

On connaît deux bromures de phosphore :

1° Un tribromure $PhBr^3$ qui est un liquide incolore.

2° Un perbromure $PhBr^5$ qui se présente sous forme d'une masse cristalline jaune.

Au trichlorure et au tribromure de phosphore correspond un triiodure PhI^3, qui est peu connu. La combinaison la mieux définie et la plus importante de phosphore et d'iode est l'iodure Ph^2I^4 que nous allons décrire.

Iodure de phosphore. — Ph^2I^4. Pour obtenir ce corps, on dissout 26 parties de phosphore sec dans 30 à 40 fois son poids de sulfure de carbone et l'on ajoute peu à peu à la solution 203,4 parties d'iode. La liqueur, d'abord d'un jaune rougeâtre, devient d'un jaune orangé. On la distille au bain-marie, de manière à chasser une partie du sulfure de carbone. Par le refroidissement, la liqueur ainsi concentrée laisse déposer une masse cristalline d'un rouge vif. C'est l'iodure Ph^2I^4.

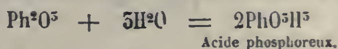
Il cristallise en longues aiguilles brillantes, aplaties, flexibles, fusibles à 100°. Au contact de l'eau il se décompose en acide phosphoreux, acide iodhydrique, en même temps qu'il se forme un dépôt floconneux jaune, riche en phosphore. (Corenwinder.)

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

En se combinant avec l'oxygène, le phosphore forme, indépendamment d'un oxyde peu connu, deux anhydrides ou acides anhydres, savoir :

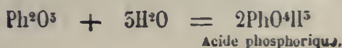
L'anhydride phosphoreux. . . .	Ph^2O^3
L'anhydride phosphorique. . . .	Ph^2O^5

En fixant trois molécules d'eau, ces deux anhydrides se convertissent en acide phosphoreux et en acide phosphorique.



$$Ph^2O^3 + 3H^2O = 2PhO^3H^3$$

Acide phosphoreux.



$$Ph^2O^5 + 3H^2O = 2PhO^4H^3$$

Acide phosphorique.

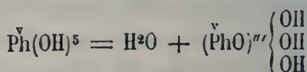
Indépendamment de ces deux acides, il en existe un autre moins oxygéné, savoir l'acide hypophosphoreux PhO^2H^3, dont on ne connaît pas l'anhydride. Ces trois acides renferment, pour 3 atomes d'hydrogène et 1 atome de phosphore, des quantités croissantes d'oxygène ; ils constituent en quelque sorte des degrés d'oxydation de l'hydrogène phosphoré.

PhH^3.	hydrogène phosphoré.
PhH^3O.	manque.
PhH^3O^2.	acide hypophosphoreux.
PhH^3O^3. . . .	acide phosphoreux.
PhH^3O^4. . . .	acide phosphorique.

Constitution des acides du phosphore. — Les acides phosphoreux et phosphorique se rattachent, le premier au trichlorure de phosphore, le second à l'oxychlorure de phosphore. Ils en dérivent comme on sait par l'action de l'eau.

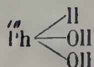
$\overset{'''}{Ph}Cl^3$. . . .	trichlorure de phosphore.
$\overset{'''}{Ph}(OH)^3$. . . .	trihydrate de phosphore (acide phosphoreux).
$(PhO)'''Cl^3$. .	chlorure de phosphoryle (oxychlorure de phosphore).
$(PhO)'''(OH)^3$.	trihydrate de phosphoryle (acide phosphorique).

Au perchlorure de phosphore $\overset{v}{Ph}Cl^5$ se rattacherait un pentahydrate $\overset{v}{Ph}(OH)^5$ qui n'est pas connu. L'acide phosphorique dériverait de ce dernier acide par la perte d'une molécule d'eau.



On voit que dans l'acide phosphoreux, comme dans le protochlorure, le phosphore est envisagé comme jouant le rôle d'un élément trivalent, tandis qu'il entre comme élément quintivalent dans le pentachlorure.

Quant à l'acide hypophosphoreux, on doit admettre qu'il renferme de l'hydrogène directement uni au phosphore trivalent et que sa constitution est exprimée par la formule



ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.


PhO^2H^3

Il se produit un hypophosphite soluble lorsqu'on fait bouillir le phosphore avec un lait de chaux ou avec une solution concentrée de baryte.

En traitant la solution de l'hypophosphite de baryum par l'acide sulfurique, on obtient une solution d'acide hypophosphoreux et un précipité de sulfate de baryum, qu'on sépare par le filtre. La liqueur, convenablement concentrée, laisse un résidu sirupeux incolore, très-acide, qui constitue l'acide hypophosphoreux.

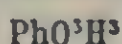
Fortement chauffé, cet acide se convertit en acide phosphorique en dégageant de l'hydrogène phosphoré. Il est doué de propriétés réductrices très-énergiques. Il décompose instantanément les sels de mercure, d'argent, et met le métal en liberté. Ajouté en excès à une solution de sulfate de cuivre, il en précipite, à l'aide d'une douce chaleur, de l'hydrure de cuivre Cu^2H^2, qui se décompose à 100° en cuivre et en hydrogène. (A. Wurtz.)

L'acide hypophosphoreux renferme 3 atomes d'hydrogène dont 1 seulement peut être remplacé par une quantité équivalente de métal. La composition des hypophosphites est exprimée, en conséquence, par la formule


$$PhO^2H^2R'$$

dans laquelle R' représente un métal, tel que le potassium, capable de remplacer l'hydrogène atome par atome.

ACIDE PHOSPHOREUX.

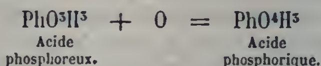

PhO^3H^3

Préparation. — Il se forme par l'action de l'eau sur le trichlorure de phosphore, en vertu de la réaction indiquée plus haut (p. 176). Pour l'obtenir à l'état de pureté, il suffit d'évaporer la liqueur acide qui résulte de cette réaction, et de chauffer le résidu sirupeux dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'il commence à développer une odeur d'hydrogène phosphoré. Par le refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline qui constitue l'acide phosphoreux.

Propriétés. — Exposés au contact de l'air, ces cristaux en attirent l'humidité et se résolvent en un liquide très-acide ; ils fondent à une douce chaleur et se décomposent à une température élevée, en se transformant en hydrogène phosphoré et en acide phosphorique.

Comme l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux est doué de propriétés réductrices.

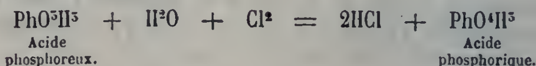
En solution aqueuse, il réduit, à l'ébullition, les sels de mercure, d'argent, d'or, et cette réduction est favorisée par l'addition de l'ammoniaque. Il convertit, de même, l'acide arsénique en acide arsénieux.



$$PhO^3H^3 + O = PhO^4H^3$$

Acide phosphoreux. — Acide phosphorique.

Le chlore, le brome, l'iode le transforment en acide phosphorique en présence de l'eau.



$$PhO^3H^3 + H^2O + Cl^2 = 2HCl + PhO^4H^3$$

Acide phosphoreux. — Acide phosphorique.

L'acide phosphoreux renferme 3 atomes d'hydrogène, dont 2 peuvent être remplacés par une quantité équivalente de métal. C'est ce qu'on exprime en disant qu'il est bibasique.

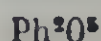
La composition des phosphites neutres est exprimée par la formule



$$PhO^3HR^2$$

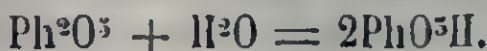
dans laquelle R′ exprime un métal analogue au sodium ou au potassium.

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE.



$$Ph^2O^5$$

On l'obtient en brûlant du phosphore dans un grand ballon rempli d'air sec. Il se produit d'abondantes fumées blanches qui se condensent sur les parois du vase en flocons présentant l'apparence de la neige. Ce corps est l'acide phosphorique anhydre. Exposé à l'air, il en condense l'humidité et se convertit en acide métaphosphorique



$$Ph^2O^5 + H^2O = 2PhO^3H.$$

Projeté dans l'eau, il s'y dissout en faisant entendre un sifflement analogue à celui que produit un fer rouge.

L'anhydride phosphorique se volatilise au rouge sombre. Il est indécomposable par la chaleur. Distillé avec du perchlorure de phosphore, il donne de l'oxychlorure

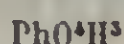


$$Ph^2O^5 + 3PhCl^5 = 5PhOCl^3$$

Il donne de même de l'oxychlorure de phosphore lorsqu'on le distille avec du chlorure de sodium sec. (Lautemann.)

ACIDE PHOSPHORIQUE.

(ORTHOPHOSPHORIQUE).



PhO^4H^3

Préparation. — 1° On peut obtenir cet acide en oxydant le phosphore par l'acide azotique. L'opération est, sinon dangereuse, du moins difficile à conduire, lorsqu'on emploie le phosphore ordinaire, à cause de la violence de la réaction. Elle réussit très-bien avec le phosphore rouge en poudre. On le chauffe dans une cornue, munie d'un récipient, avec de l'acide azotique moyennement concentré. Lorsqu'il a entièrement disparu, on concentre la liqueur acide dans une capsule de platine, après y avoir ajouté une certaine quantité d'acide azotique. Lorsque les dernières portions de cet acide ont été chassées, on ajoute de nouveau une petite quantité d'eau et on abandonne la liqueur sirupeuse dans une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. L'acide phosphorique se dépose, au bout de quelque temps, sous forme de cristaux prismatiques, durs, transparents.

2° On fait passer un courant de chlore, en excès, dans de l'eau chaude, sous laquelle on a fondu du phosphore. Il se forme de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique



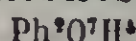
$$PhCl^5 + 4H^2O = PhO^4H^3 + 5HCl$$

Dès que le phosphore a disparu, on évapore la solution et on chasse tout l'acide chlorhydrique en chauffant le résidu vers 200°. Repris par l'eau, il s'y dissout en formant une solution qui laisse déposer des cristaux, lorsqu'on la concentre comme il a été dit plus haut.

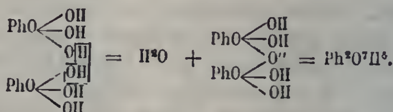
Propriétés. — Exposés à l'air, ces cristaux en attirent l'humidité et tombent en déliquescence. Leur solution est très-acide. Elle ne précipite pas la solution de blanc d'œuf. Elle ne trouble pas la solution de chlorure de baryum, mais elle forme un précipité blanc

de phosphate ammoniaco-magnésien dans une solution de sulfate de magnésie, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque. Neutralisée par l'ammoniaque elle donne dans l'azotate d'argent un précipité jaune, qui est du phosphate triargentique PhO^4Ag^3.

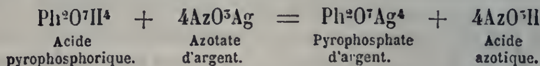
ACIDE PYROPHOSPHORIQUE


$Ph^2O^7H^4$

Lorsqu'on le chauffe longtemps à 213°, l'acide phosphorique perd de l'eau et se convertit en un nouvel acide qu'on nomme *pyrophosphorique*. 2 molécules d'acide phosphorique, après avoir perdu une molécule d'eau, se joignent et forment une seule molécule d'acide pyrophosphorique.



Le résidu constitue une masse opaque demi-cristalline, presque entièrement formée d'acide pyrophosphorique. La solution de cet acide forme dans une solution d'azotate d'argent un précipité blanc de pyrophosphate d'argent $Ph^2O^7Ag^4$.

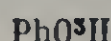


$$Ph^2O^7H^4 + 4AzO^3Ag = Ph^2O^7Ag^4 + 4AzO^3H$$

Acide pyrophosphorique.	Azotate d'argent.	Pyrophosphate d'argent.	Acide azotique.

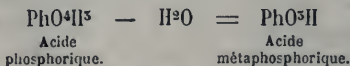
Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, l'acide pyrophosphorique en fixe de nouveau une molécule et passe à l'état d'acide phosphorique par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE


PhO^3H

Préparation.— Lorsqu'on chauffe au rouge de l'acide phosphorique dans un creuset de platine, on obtient par le refroidissement une masse vitreuse, dure, transparente : c'est l'acide *métaphosphorique*.

Il a pris naissance aux dépens de l'acide phosphorique, auquel la chaleur a enlevé une molécule d'eau.



$$PhO^4H^3 - H^2O = PhO^3H$$

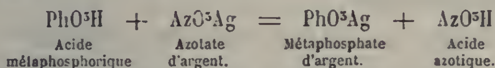
Acide phosphorique.	Acide métaphosphorique.

On peut obtenir l'acide métaphosphorique directement, à l'aide

du phosphate acide de calcium, dont la préparation a été indiquée plus haut (page 171). On ajoute à une solution concentrée de ce sel un léger excès d'acide sulfurique étendu d'eau : il se forme un précipité de sulfate de calcium qu'on sépare par le filtre. Mais comme ce sel n'est pas entièrement insoluble dans l'eau, il convient de concentrer la solution et d'y ajouter de l'alcool, qui détermine la précipitation complète du sulfate de calcium. On filtre de nouveau ; on chasse l'alcool par l'évaporation et on chauffe le résidu à une température voisine du rouge pour chasser l'excès d'acide sulfurique.

Par le refroidissement, on obtient une masse vitreuse qui constitue l'acide métaphosphorique.

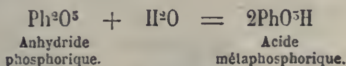
Expériences. Je dissous l'acide métaphosphorique dans l'eau froide et je verse la liqueur acide dans une solution d'azotate d'argent ; il se forme immédiatement un précipité blanc de métaphosphate d'argent.



$$\underset{\text{Acide métaphosphorique}}{PhO^3H} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{AzO^3Ag} = \underset{\text{Métaphosphate d'argent.}}{PhO^3Ag} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzO^3H}$$

En versant quelques gouttes de la solution acide dans du blanc d'œuf délayé dans l'eau, je vois se former un abondant précipité blanc. Nous savons que l'acide phosphorique ordinaire ne trouble pas la solution de blanc d'œuf.

Ajoutons que le même acide métaphosphorique prend naissance lorsqu'on jette l'anhydride phosphorique dans une grande quantité d'eau froide, ou lorsqu'on le laisse tomber en déliquescence dans un air humide (page 184). Dans ces circonstances, il ne prend qu'une seule molécule d'eau.



$$\underset{\text{Anhydride phosphorique.}}{Ph^2O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide métaphosphorique.}}{2PhO^3H}$$

Les expériences qui viennent d'être décrites établissent l'existence de trois acides phosphoriques hydratés qui se distinguent et par leur composition et par leurs propriétés. A ces trois acides correspondent trois sels d'argent, et l'on voit que ceux-ci ne diffèrent des

acides que parce qu'ils renferment de l'argent substitué à l'hydrogène, substitution qui se fait atome par atome.

ACIDES.		SELS D'ARGENT.	
PhO^4H^3	Acide phosphorique (orthophosphorique.	PhO^4Ag^3	phosphate triargentique (orthophosphate).
$Ph^2O^7H^4$	» pyrophosphorique.	$Ph^2O^7Ag^4$	pyrophosphate argentique.
PhO^3H	» métaphosphorique.	PhO^3Ag	métaphosphate argentique.

Ajoutons qu'indépendamment des acides et des sels dont on vient d'indiquer la nomenclature et la composition, on en a décrit d'autres. Parmi ces derniers, les plus intéressants se rattachent aux métaphosphates, dont ils constituent des modifications polymériques. Cela veut dire que deux, trois, quatre, six molécules d'acide métaphosphorique peuvent se condenser en une seule pour former des acides de plus en plus compliqués


$Ph^2O^6H^2$, $Ph^3O^9H^3$, $Ph^4O^{12}H^4$, etc.

Nous devons nous borner à signaler, d'une manière générale, l'existence de ces acides.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

Lorsqu'on chauffe du phosphore ordinaire avec du soufre à l'état sec, ou qu'on fond un mélange des deux corps sous l'eau, ils se combinent, et cette combinaison donne lieu à une vive combustion et quelquefois à des explosions dangereuses. L'action est moins violente avec le phosphore amorphe. Suivant les proportions des corps mis en présence, on peut obtenir plusieurs combinaisons de phosphore et de soufre, parmi lesquelles le trisulfure Ph^2S^3 et le pentasulfure Ph^2S^5 correspondent aux anhydrides phosphoreux et phosphorique. Le pentasulfure peut être obtenu en cristaux d'un jaune pâle. On connaît aussi deux sulfures liquides Ph^2S et Ph^4S.

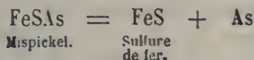
ARSENIC

As = 75

Densité de vapeur rapportée à l'air 10,37
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène. 150
Découvert par A. Schræder, en 1694.

État naturel et extraction. — On trouve abondamment dans la nature un minéral qui renferme du fer, du soufre et de l'arsenic, et qu'on désigne sous le nom de *mispickel*; c'est un sulfoarséniure

de fer. Lorsqu'on le chauffe fortement, il dégage de l'arsenic et laisse un résidu de sulfure de fer.



$$\underset{\text{Mispickel.}}{FeSAs} = \underset{\text{Sulfure de fer.}}{FeS} + As$$

L'opération s'exécute en grand dans des cylindres de terre placés horizontalement dans un fourneau. L'arsenic vient se sublimer dans des tubes en tôle que l'on engage dans l'extrémité ouverte des cylindres qui dépassent le fourneau. On facilite le départ de l'arsenic en ajoutant une certaine quantité de fer métallique ou de fonte.

On purifie l'arsenic du commerce en le distillant avec du charbon, dans une cornue de grès.

Propriétés. — Récemment sublimé, l'arsenic se présente sous forme d'une masse cristalline, d'un gris d'acier, doué de l'éclat métallique. La forme des cristaux est celle d'un rhomboèdre aigu. Leur densité est égale à 5,7 environ. Il existe une modification amorphe d'arsenic sous la forme d'une masse noire, terne, d'une densité de 4,71.

L'arsenic se volatilise sans fondre. Sa vapeur est jaune citron (Le Roux). Lorsqu'il est chauffé sous une forte pression, il fond en un liquide transparent. Exposé à l'air, il perd son éclat et se colore en gris noir : sa surface se recouvre, dans ce cas, d'une mince pellicule friable, formée par une substance pulvérulente, d'un brun noir, que quelques chimistes envisagent comme un sous-oxyde.



Fig. 72.

L'arsenic s'oxyde lorsqu'on le chauffe dans l'air ou dans l'oxygène.

Expériences. 1. J'en projette une petite quantité sur un charbon ardent et je vois des vapeurs blanches s'élever dans l'air ; je perçois en même temps une odeur alliacée qui est caractéristique.

2. Je chauffe fortement un fragment d'arsenic déposé dans la

branche horizontale d'une cloche courbe qui renferme de l'oxygène (*fig.* 72) ; l'arsenic s'enflamme, répand une lumière bleuâtre et des vapeurs blanches d'acide arsénieux.

Lorsqu'on le conserve à l'air, sous une couche d'eau, dans laquelle il est insoluble, il s'oxyde lentement, de manière à former une petite quantité d'acide arsénieux qui se dissout dans l'eau. Cette propriété explique l'emploi de la poudre d'arsenic pour tuer les mouches.

Expérience. Voici un flacon rempli de chlore sec ; j'y laisse tomber de l'arsenic en poudre et je vois chaque parcelle de ce corps simple briller d'une vive lumière. Le feu qui éclate témoigne de l'énergie de la combinaison. L'arsenic, s'unissant avec le chlore, se convertit en un trichlorure $AsCl^3$. Il s'unit directement au brome, à l'iode, au soufre.

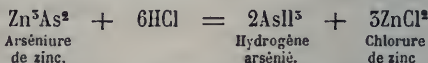
HYDROGÈNE ARSENIÉ.



AsH^3

Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.)	39
Poids moléculaire (poids de 2 vol.).	78

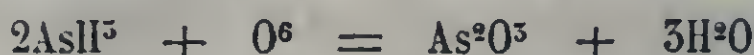
Préparation. — On fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'arséniure de zinc.



$$\underset{\text{Arséniure de zinc.}}{Zn^3As^2} + 6HCl = \underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{2AsH^3} + \underset{\text{Chlorure de zinc}}{3ZnCl^2}$$

C'est un gaz qu'il faut manier avec une prudence extrême, car il est très-délétère. Gehlen mourut pour en avoir respiré quelques bulles.

Propriétés. — L'hydrogène arsénié est incolore ; son odeur est pénétrante, alliacée. Il se décompose au rouge en arsenic et en hydrogène. Il brûle à l'air, au contact d'une bougie allumée, avec une flamme bleuâtre et en donnant des fumées d'acide arsénieux. En même temps, les parois de l'éprouvette, où l'air ne pénètre que difficilement, se couvrent d'une couche noire d'arsenic : c'est l'effet d'une combustion incomplète. Mêlé avec une fois et demie son volume d'oxygène, l'hydrogène arsénié s'enflamme et détone à l'approche d'un corps incandescent : il se forme de l'eau et de l'anhydride arsénieux.



$$2AsH^3 + O^6 = As^2O^3 + 3H^2O$$

Le chlore décompose l'hydrogène arsénié avec dégagement de

lumière et formation d'acide chlorhydrique. En présence d'un excès de chlore, il se forme du chlorure d'arsenic; si l'expérience se fait au contact de l'eau, c'est l'anhydride arsénieux qui prend naissance.



$$2AsH^3 + 6Cl^2 + 3H^2O = As^2O^3 + 12HCl$$

L'eau ne dissout qu'un cinquième de son volume d'hydrogène arsénié. Lorsqu'on agite ce gaz avec une solution de sulfate de cuivre, il disparaît entièrement dans le cas où il est pur, et laisse un résidu d'hydrogène dans le cas où il contient ce gaz à l'état de mélange. (Dumas.)



$$3SO^4Cu + 2AsH^3 = Cu^3As^2 + 3SO^4H^2$$

Sulfate de cuivre. — Arséniure de cuivre. — Acide sulfurique.

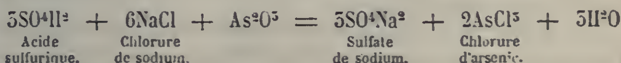
CHLORURE D'ARSENIC.



$AsCl^3$

Préparation. — 1° On fait arriver un courant de chlore sec sur de l'arsenic en poudre placé dans une cornue dont le col est mis en communication avec un récipient refroidi. Le chlorure formé s'y condense, sous forme d'un liquide jaune, chargé d'un excès de chlore, dont on le débarrasse par distillation sur de la poudre d'arsenic. (Dumas.)

2° On chauffe doucement dans une cornue tubulée un mélange de 40 grammes d'acide arsénieux et de 400 grammes d'acide sulfurique, et on y introduit peu à peu des fragments de chlorure de sodium fondu : il distille du chlorure d'arsenic qui se condense dans le récipient.

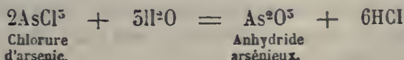


$$3SO^4H^2 + 6NaCl + As^2O^3 = 3SO^4Na^2 + 2AsCl^3 + 3H^2O$$

Acide sulfurique. — Chlorure de sodium. — Sulfate de sodium. — Chlorure d'arsenic.

Propriétés. — Le chlorure d'arsenic est un liquide incolore, oléagineux, très-dense. Il bout à 134°. Sa densité à 0° est égale à 2,05. Il répand à l'air des fumées blanches. Il est très-vénéneux

Au contact d'un excès d'eau, il se décompose instantanément en acide chlorhydrique et en anhydride arsénieux peu soluble, qui se précipite.



$$2AsCl^3 + 3H^2O = As^2O^3 + 6HCl$$

Chlorure d'arsenic. — Anhydride arsénieux.

ACIDE ARSÉNIEUX ANHYDRIDE OU ANHYDRIDE ARSÉNIEUX.


As^2O^3

Préparation. — Ce corps dangereux s'obtient, dans les arts, par le grillage des minerais arsénifères, principalement du mispickel (p. 188). On nomme grillage une opération qui consiste à chauffer les minerais au contact de l'air, et qui a pour effet de fixer de l'oxygène sur leurs éléments oxydables. Dans le cas qui nous occupe, il se forme, entre autres produits, de l'acide arsénieux anhydre, qui se volatilise et vient se condenser soit dans de grandes cheminées horizontales, soit dans un vaste bâtiment renfermant de nombreux compartiments communiquant les uns avec les autres. On le recueille sous forme pulvérulente et on le sublime dans des chaudières de fonte surmontées de cylindres de tôle, où il se condense.

Propriétés.— Récemment sublimé, il se présente sous forme d'une masse vitreuse; mais bientôt il perd sa transparence et devient d'un blanc laiteux. Il prend l'aspect de la porcelaine. Lorsqu'on casse un tel fragment, on trouve ordinairement au centre une partie encore transparente et vitreuse.

L'anhydride arsénieux peut donc revêtir deux formes différentes : *vitreux*, il est amorphe ; *porcelainé*, il est cristallin. Ce dernier se forme lentement par suite d'un travail moléculaire qui s'accomplit dans le sein de la masse vitreuse amorphe. Sa densité est = 3,689 ; celle de l'acide vitreux est = 3,738.

L'acide arsénieux anhydre cristallise en octaèdres réguliers ou en tétraèdres ; quelquefois, mais plus rarement, en prismes rhomboïdaux droits. Il est dimorphe. L'anhydride arsénieux se volatilise à une température élevée. Sa densité de vapeur rapportée à l'air est = 13 (Mitscherlich).

Il se dissout lentement dans l'eau froide ; il y est peu soluble, et l'on constate à cet égard de curieuses différences entre l'acide opaque et l'acide vitreux. Celui-ci est trois fois plus soluble que l'autre ; tandis que 1 partie d'acide vitreux se dissout dans 25 parties d'eau à 13°, 1 partie d'acide opaque exige, pour se dissoudre, 80 parties d'eau à la même température.

La solution aqueuse d'anhydride arsénieux rougit faiblement le tournesol. Elle est presque sans saveur. On ignore si cette solution renferme de l'acide arsénieux normal AsO^3H^3, correspondant à l'acide phosphoreux normal PhO^3H^3 ; en tout cas, elle laisse déposer l'anhydride As^2O^3 par l'évaporation.

La solution aqueuse d'acide arsénieux, neutralisée par l'ammoniaque, donne, avec le sulfate de cuivre, un précipité vert d'arsénite de cuivre (vert de Scheele); avec l'azotate d'argent, un précipité jaune d'arsénite d'argent.

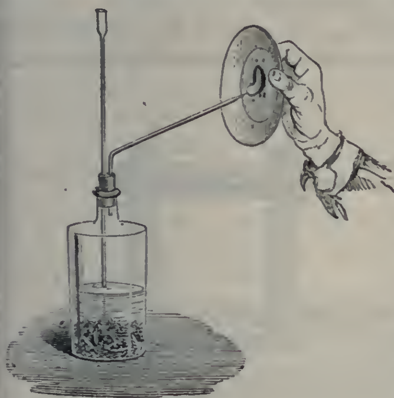
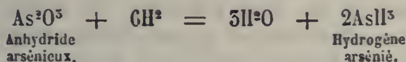


Fig. 75.

L'anhydride arsénieux se dissout plus facilement dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau. Lorsqu'on plonge dans cette solution une lame de cuivre, celle-ci se recouvre d'un dépôt d'arsenic. Lorsqu'on y introduit une lame de zinc, il e dégage de l'hydrogène arsénié. En effet, le zinc déplaçant l'hyrogène de l'acide chlorhydrique, il se forme, par l'action de cet ydrogène sur l'acide arsénieux, de l'eau et de l'hydrogène arénié.



$$\underset{\text{Anhydride arsénieux.}}{As^2O^3} + 6H^2 = 3H^2O + \underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{2AsH^3}$$

Appareil de Marsh. — Cette action réductrice qu'exerce l'hyrogène naissant sur l'anhydride arsénieux est mise à profit pour a recherche de ce corps à l'aide de l'*appareil de Marsh*.

Expérience. Voici un flacon qui renferme du zinc pur et de l'eau cidulée d'acide sulfurique (*fig.* 75). Ce mélange dégage de l'hydroène, qui s'échappe par la pointe effilée d'un tube courbé à angle btus : j'enflamme ce gaz et je le vois brûler avec une flamme pâle aractéristique. Par le tube à entonnoir, j'introduis maintenant dans e flacon quelques gouttes d'une solution d'acide arsénieux. Au bout e quelques instants, l'aspect de la flamme change; elle devient leuâtre, s'allonge, répand des fumées blanches, et, si je l'écrase vec une soucoupe de porcelaine blanche, je vois celle-ci se couvrir e larges taches d'un brun noir. C'est de l'arsenic. Il est formé, ans l'intérieur de la flamme, par suite de la décomposition qu'é-

prouve, dans les parties centrales du jet de gaz incandescent, l'hy drogène arsénié que celui-ci renferme.

La figure 74 représente l'appareil de Marsh dans une des forme perfectionnées. L'hydrogène mêlé d'hydrogène arsénié traverse d'a-

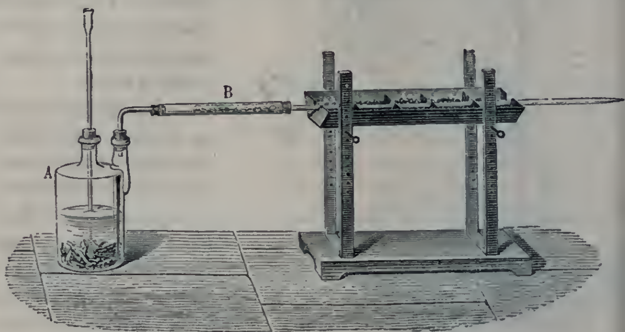
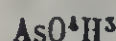


Fig. 74.

bord un tube B rempli de coton cardé, propre à arrêter les petite gouttes qui pourraient être entraînées ; il se rend ensuite dans un tube étroit entouré d'une bande de clinquant et chauffé au roug dans une grille sur une certaine étendue. L'hydrogène arsénié s'y décompose en hydrogène et en arsenic, qui se condense en un an-neau noir miroitant dans la partie froide du tube.

Tel est l'appareil de Marsh, qui permet de déceler dans une li-queur les moindres traces d'acide arsénieux ou d'acide arsénique Il est d'un secours précieux dans les recherches médico-légale auxquelles donne lieu l'acide arsénieux, qui est un poison redou-table.

ACIDE ARSÉNIQUE.

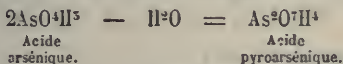


AsO^4H^3

Préparation. — Lorsqu'on chauffe l'acide arsénieux avec l'acid azotique d'une densité de 1,35, il s'oxyde et se convertit en acid arsénique. Il se dégage des vapeurs rouges, et l'on obtient, par un concentration convenable, une liqueur sirupeuse. Abandonnée long-temps dans un endroit frais, celle-ci laisse déposer des cristaux in-colores, qui constituent un hydrate $2AsO^4H^3 + H^2O$. (E. Kopp.) Ce

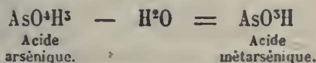
cristaux sont très-déliquescents et se dissolvent dans l'eau avec production de froid. Ils fondent à 100° en perdant leur eau de cristallisation. Il reste une masse formée par des aiguilles fines et qui constitue l'acide arsénique normal AsO^4H^3.

Chauffé pendant quelque temps de 140 à 180°, cet acide perd de l'eau et se convertit en acide *pyroarsénique* $As^2O^7H^4$.



$$\underset{\text{Acide arsénique.}}{2AsO^4H^3} - H^2O = \underset{\text{Acide pyroarsénique.}}{As^2O^7H^4}$$

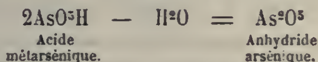
Entre 200 et 206°, une nouvelle quantité d'eau se dégage et il reste, après le refroidissement, une masse pâteuse, nacrée, qui est l'acide *métarsénique* AsO^3H.



$$\underset{\text{Acide arsénique.}}{AsO^4H^3} - H^2O = \underset{\text{Acide métarsénique.}}{AsO^3H}$$

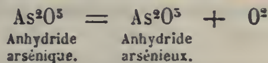
On le voit, par leur mode de formation et leur constitution, les acides arsénique, pyroarsénique et métarsénique sont complétement analogues aux acides correspondants du phosphore (page 185).

Lorsqu'on chauffe l'acide métarsénique au rouge obscur, il perd tout son hydrogène à l'état d'eau, et se convertit en anhydride arsénique As^2O^5.



$$\underset{\text{Acide métarsénique.}}{2AsO^3H} - H^2O = \underset{\text{Anhydride arsénique.}}{As^2O^5}$$

A cette température, cet anhydride fond. Au rouge vif, il se décompose en acide arsénieux anhydre et en oxygène.



$$\underset{\text{Anhydride arsénique.}}{As^2O^5} = \underset{\text{Anhydride arsénieux.}}{As^2O^3} + O^2$$

Exposé à l'air, il en attire l'humidité, mais très-lentement. Lorsqu'on le traite par l'eau, il exige un certain temps pour s'y dissoudre.

L'acide arsénique ordinaire, qu'on pourrait nommer orthoarsénique, est très-soluble dans l'eau. Sa solution rougit fortement le tournesol et possède une saveur très-acide. Elle est réduite par l'hydrogène naissant comme celle de l'acide arsénieux. Neutralisée par l'ammoniaque, elle forme, dans la solution de sulfate de cuivre un précipité blanc bleuâtre ; dans la solution d'azotate d'argent, un pré-

cipité rouge brique. L'hydrogène sulfuré ne la précipite pas immédiatement.

La solution d'acide sulfureux réduit l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux. L'hydrogène sulfuré, ajouté à la liqueur, donne alors immédiatement un précipité jaune de sulfure d'arsenic As^2S^3.

COMPOSÉS SULFURÉS DE L'ARSENIC.

On en connait trois, savoir :

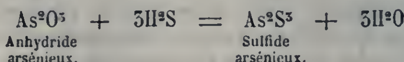
Le réalgar ou bisulfure d'arsenic.	As^2S^2
L'orpiment ou trisulfure.	As^2S^3
Le pentasulfure.	As^2S^5

Réalgar As^2S^2. — Ce corps se rencontre dans la nature à l'état de cristaux rouges transparents, qui appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique (clinorhombique).

On l'obtient sous forme d'une masse rouge, à cassure conchoïde, en fondant 75 parties d'arsenic avec 32 parties de soufre. Il est fusible et peut cristalliser lorsqu'on le laisse refroidir lentement. Fortement chauffé en vase clos, il entre en ébullition et distille sans altération. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il brûle en formant de l'anhydride arsénieux et du gaz sulfureux.

Les sulfures alcalins et le sulfure d'ammonium dissolvent le réalgar en laissant un dépôt brun, qu'on a considéré comme un sous-sulfure d'arsenic. La potasse dissout de même le réalgar à la température de l'ébullition ; il se forme de l'arsénite de potassium et un sulfoarsénite, c'est-à-dire une combinaison soluble de trisulfure d'arsenic et de sulfure de potassium, en même temps qu'il reste une poudre brune.

Trisulfure d'arsenic ou orpiment As^2S^3. — Lorsqu'on verse de l'hydrogène sulfuré dans une solution d'acide arsénieux, la liqueur se colore en jaune sans se troubler, mais il suffit d'y laisser tomber une goutte d'acide chlorhydrique pour qu'un précipité jaune serin floconneux s'y forme sur-le-champ.



$$\underset{\text{Anhydride arsénieux.}}{As^2O^3} + 3H^2S = \underset{\text{Sulfide arsénieux.}}{As^2S^3} + 3H^2O$$

On voit que ce trisulfure d'arsenic répond, par sa composition, à l'anhydride arsénieux : il présente la même composition que l'orpiment qu'on rencontre dans la nature.

On l'obtient aussi en fondant ensemble de l'arsenic et du soufre dans des proportions convenables, ou même de l'anhydride arsénieux et du soufre : dans ce dernier cas, il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du trisulfure d'arsenic qu'on sublime.

Ainsi obtenu, l'orpiment se présente sous forme de masses cristallines d'une couleur jaune, tirant un peu sur l'orange et d'un aspect nacré. Sa densité est égale à 3,459. Il est fusible et volatil.

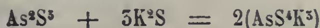
Le trisulfure d'arsenic, obtenu par précipitation, est insoluble dans l'eau froide et se dissout légèrement dans l'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'ammoniaque. Les sulfures alcalins et le sulfure d'ammonium le dissolvent aisément avec formation de sulfoarsénites, combinaisons des deux sulfures dans lesquelles le sulfure alcalin joue le rôle de base et le trisulfure d'arsenic le rôle d'acide. L'orpiment se dissout aussi dans les alcalis avec formation d'un arsénite et d'un sulfoarsénite.

Pentasulfure d'arsenic As^2S^5. – En faisant réagir pendant très-longtemps l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acide arsénique, on obtient un précipité jaune pâle qui se forme très lentement et que Berzelius avait envisagé comme un pentasulfure d'arsenic. C'est un mélange de trisulfure et de soufre. On a obtenu le pentasulfure d'arsenic en fondant le trisulfure avec du soufre.

Il correspond à l'anhydride arsénique.

As^2O^5	As^2S^5
Anhydride arsénique.	Pentasulfide arsénique.

Les sulfures alcalins le dissolvent avec formation de sulfoarséniates. Parmi ces derniers, il en existe un qui a pour composition AsS^4K^3 et qui répond à l'arséniate AsO^4K^3. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



$$As^2S^5 + 3K^2S = 2(AsS^4K^3)$$

ANTIMOINE

Sb = 122

Voici un corps qu'on a coutume de ranger parmi les métaux. Il en possède, en effet, l'éclat, la conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité; mais ces propriétés physiques ne sauraient pré-

valoir, dans l'œuvre de la classification chimique, contre les analogies les plus évidentes. Par ses affinités, par la nature et la constitution de ses composés, l'antimoine prend place à côté de l'arsenic, qui se rattache lui-même au phosphore et à l'azote.

Extraction de l'antimoine. — Le minerai d'antimoine, qui est un sulfure, était connu des anciens. On en retire le métal par un procédé très-simple. On sépare préalablement le sulfure de sa gangue, par voie de fusion ; on le grille ensuite, c'est-à-dire qu'on le chauffe au contact de l'air. Le soufre se dégage en grande partie à l'état de gaz sulfureux, et l'antimoine se convertit en oxyde renfermant encore du sulfure non décomposé. On pulvérise le tout et on mêle la poudre avec du poussier de charbon imprégné de soude. Ce mélange étant calciné dans des creusets, l'oxyde d'antimoine est réduit par le charbon, ainsi qu'une portion du sulfure. En effet, par l'action combinée de l'oxyde de sodium et du charbon, sur ce sulfure, il se forme de l'antimoine et du sulfure de sodium, lequel, dissolvant une autre portion du sulfure d'antimoine, forme un flux qui surnage l'antimoine fondu ; celui-ci se prend, par le refroidissement, en un *culot* ou *régule* facile à séparer de la scorie.

Un autre procédé d'extraction de l'antimoine consiste à fondre le sulfure avec du fer. Il se forme du sulfure de fer et de l'antimoine, qui se rassemble au fond des creusets en raison de sa densité plus grande.

Pour obtenir, dans les laboratoires, de l'antimoine parfaitement pur, il convient de réduire l'oxyde d'antimoine pur ou l'acide antimonique par le charbon.

Propriétés. — L'antimoine se présente sous forme d'un métal blanc, brillant, à reflets légèrement bleuâtres ; il est cassant, et sa cassure est lamelleuse. Sa densité est égale à 6,715. Il fond vers 430°. Il se vaporise sensiblement à la chaleur blanche.

L'antimoine peut cristalliser. En laissant refroidir lentement de grandes masses de ce métal et en décantant la partie demeurée liquide, on l'obtient quelquefois sous forme de petits rhomboèdres aigus.

Chauffé au contact de l'air, l'antimoine attire l'oxygène et se convertit en oxyde Sb^2O^3.

Expérience. — J'introduis un globule d'antimoine dans une petite cavité creusée dans un morceau de charbon, et je dirige sur le métal le dard d'un chalumeau. Il rougit et répand des vapeurs blan-

ches, si je projette le globule incandescent sur le sol, il se divise en une multitude de globules plus petits, qui rebondissent dans l'air comme autant d'étincelles, dont chacune laisse derrière elle une traînée de fumée. L'antimoine brûle dans le chlore sec (p 116)

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ.

Il existe un hydrogène antimonié qu'on n'a pas encore obtenu à l'état de pureté, mais qui possède, selon toute apparence, la composition SbH^3. Comme son analogue, l'hydrogène arsénié, il se décompose par la chaleur; comme lui, il peut prendre naissance dans l'appareil de Marsh (p. 195), par l'action de l'hydrogène naissant sur une solution antimonique. Comme lui, il donne, à l'aide de cet appareil, des taches et des anneaux qu'il importe de ne pas confondre avec ceux formés par l'arsenic. On les distingue aux caractères suivants :

Les anneaux d'antimoine ne se déplacent point lorsqu'on les chauffe dans un courant d'hydrogène : les anneaux d'arsenic se volatilisent.

Les taches et les anneaux d'antimoine ne se dissolvent point dans le chlorure de soude (liqueur de Labarraque), qui dissout instantanément les taches et les anneaux d'arsenic.

Les taches antimoniales se dissolvent facilement dans une goutte d'acide azotique. La liqueur laisse après l'évaporation un résidu blanc, qui ne se colore point lorsqu'on y dépose une goutte d'azotate d'argent. Dans les mêmes circonstances les taches arsenicales donnent un résidu blanc, qui, étant humecté avec une goutte d'azotate d'argent, se colore en rouge brique, par suite de la formation d'un arséniate d'argent.

Si l'on emploie un bâton d'antimoine comme électrode négative dans l'électrolyse de l'eau, le métal se charge fortement d'hydrogène. L'hydrure d'antimoine ainsi obtenu abandonne son hydrogène avec une sorte d'explosion lorsqu'on le chauffe.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE.

On en connaît deux, savoir:

Un trichlorure.	$SbCl^3$
Un pentachlorure	$SbCl^5$

Trichlorure d'antimoine $SbCl^3$.—Ce composé, anciennement connu sous le nom de *beurre d'antimoine*, se forme par l'action de

l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine (p. 90). On le prépare généralement, dans les laboratoires, à l'aide du résidu de la préparation de l'hydrogène sulfuré, liquide acide qu'on distille dans une cornue de verre munie d'un récipient. On change celui-ci dès que le chlorure d'antimoine, qui passe à la distillation, commence à se prendre en une masse cristalline dans le col du récipient.

Ce chlorure est solide, transparent, incolore. Il fond 73°,2 et bout à 230°. Il se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, en formant une solution incolore ; mais lorsqu'on ajoute de l'eau à cette liqueur, il se forme un abondant précipité blanc, connu depuis longtemps sous le nom de *poudre d'Algaroth*. C'est un oxychlorure dont la composition ne paraît pas constante. Il en existe un qui renferme SbOCl, et qu'on peut envisager comme du chlorure d'antimoine, dont 2 atomes de chlore ont été remplacés par 1 atome d'oxygène.

$SbCl^3$	$SbO.Cl$
Chlorure d'antimoine.	Oxychlorure d'antimoine. (Chlorure d'antimonyle.)

Il prend naissance par double décomposition, en vertu de la réaction suivante :



$$SbCl^3 + H^2O = 2HCl + SbOCl$$

Chlorure d'antimoine. — Oxychlorure d'antimoine.

Perchlorure d'antimoine $SbCl^5$. — Il se forme par l'action d'un excès de chlore sur l'antimoine ou sur le trichlorure. C'est un liquide jaune, qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il est volatil, mais on ne peut le distiller sans lui faire éprouver une décomposition partielle, en chlore et en trichlorure. Exposé à l'air, il en attire l'humidité et se convertit en une masse cristalline, qui est un perchlorure hydraté. Lorsqu'on y ajoute une grande quantité d'eau, il se décompose avec dégagement de chaleur, en formant de l'acide pyroantimonique et de l'acide chlorhydrique.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE.

On en connaît deux, qui correspondent aux anhydrides du phosphore et de l'arsenic, savoir :

L'oxyde d'antimoine.	Sb^2O^3
L'anhydride antimonique. . .	Sb^2O^5

L'acide antimonique normal SbO^4H^3, correspondant aux acides hosphorique et arsénique, n'est point connu à l'état de liberté, nais on connaît sous le nom impropre d'acide antimonieux anhy-lre (anhydride antimonieux) un dérivé de cet acide ; ce corps re-présente l'antimoniate d'antimoine Sb^2O^4. On peut l'envisager omme dérivant de l'acide antimonique par la substitution d'un tome d'antimoine à 3 atomes d'hydrogène :

SbO^4H^3 acide antimonique.

$SbO^4\overset{'''}{Sb}$ antimoniate d'antimoine (acide antimonieux anhydre).

Il existe un acide pyroantimonique et un acide métantimonique, ui sont analogues aux acides correspondants du phosphore :

$Sb^2O^7H^4$ acide pyroantimonique.
SbO^3H acide métantimonique.

OXYDE D'ANTIMOINE.
Sb^2O^3

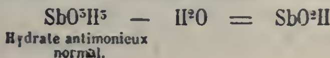
On l'obtient en oxydant le métal à l'air. L'opération peut se faire ans deux creusets que l'on superpose, et dont le supérieur est ercé d'une ouverture qui donne accès à l'air. On les chauffe au ouge dans un fourneau ; après le refroidissement, on trouve le mé-al converti partiellement en aiguilles brillantes que les anciens ommaient *fleurs argentines d'antimoine*. Ces cristaux sont des pris-nes rhomboïdaux droits (orthorhombiques) auxquels sont mélangés uelques octaèdres réguliers. L'oxyde d'antimoine cristallise sous es deux formes : il est dimorphe, et présente le même genre de imorphisme que l'anhydride arsénieux (p. 192). On exprime cela n disant que ces deux corps sont *isodimorphes*.

Lorsqu'on verse une solution de soude caustique, ou mieux de arbonate de sodium, dans une solution de chlorure d'antimoine, il e dégage de l'acide carbonique, et il se forme un précipité blanc, ui est l'hydrate antimonique.



$$\underset{\text{Chlorure d'antimoine.}}{SbCl^3} + \underset{\text{Hydrate de sodium.}}{3NaOH} = \underset{\text{Hydrate antimonieux.}}{SbO^3H^3} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{3NaCl}$$

Cet hydrate perd facilement une molécule d'eau pour se convertir n un autre hydrate SbO^2H, plus voisin de l'oxyde.



$$\underset{\text{Hydrate antimonieux normal.}}{SbO^3H^3} - H^2O = SbO^2H$$

ANTIMONIATE D'ANTIMOINE.


Sb^2O^4

Il se forme lorsqu'on chauffe longtemps à l'air l'oxyde d'anti-moine, qui absorbe de l'oxygène, ou, lorsqu'on soumet à une forte calcination l'acide antimonique anhydre, qui perd de l'oxygène.

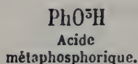
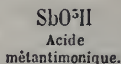
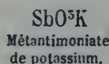



$$Sb^2O^3 + O = Sb^2O^4$$
$$Sb^2O^5 - O = Sb^2O^4$$

C'est une poudre blanche infusible, indécomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau.

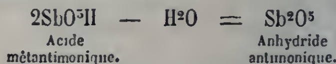
ANHYDRIDE ET ACIDES ANTIMONIQUES.

Lorsqu'on chauffe de l'antimoine en poudre avec de l'acide azotique concentré, on obtient une poudre blanche qui est l'acide métantimonique (antimonique de M. Fremy). Il renferme 1 atome d'hydrogène capable d'être remplacé par une quantité équivalente de métal et correspond, par conséquent, à l'acide métaphosphorique.

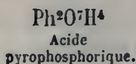
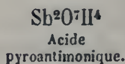
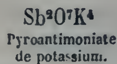
PhO^3H	SbO^3H	SbO^3K
Acide métaphosphorique.	Acide métantimonique.	Métantimoniate de potassium.

Lorsqu'on le chauffe au rouge obscur, il perd de l'eau et se convertit en anhydride antimonique.



$$\underset{\text{Acide métantimonique.}}{2SbO^3H} - H^2O = \underset{\text{Anhydride antimonique.}}{Sb^2O^5}$$

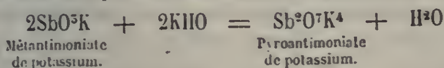
Expérience. Je verse du perchlorure d'antimoine dans un excès d'eau : il se forme un précipité blanc, qui est l'acide pyroantimonique (métantimonique de M. Fremy). Il est, en effet, l'analogue de l'acide pyrophosphorique et renferme, comme lui, 4 atomes d'hydrogène.

$Ph^2O^7H^4$	$Sb^2O^7H^4$	$Sb^2O^7K^4$
Acide pyrophosphorique.	Acide pyroantimonique.	Pyroantimoniate de potassium.

On obtient, d'après M. Fremy, un pyroantimoniate de potassium

en chauffant l'acide métantimonique ou le métantimoniate de potassium avec de la potasse, au creuset d'argent.



$$2SbO^3K + 2KHO = Sb^2O^7K^4 + H^2O$$

Métantimoniate de potassium. — Pyroantimoniate de potassium.

Le métantimoniate peut être extrait, à l'aide de l'eau qui le dissout, de la masse blanche que les anciens connaissaient sous le nom d'*antimoine diaphorétique*, et qu'on obtient en faisant déflagrer, dans un creuset rougi au feu, un mélange de 2 parties de nitre (azotate de potassium) et de 1 partie d'antimoine en poudre. L'eau froide enlève d'abord à cette masse de l'azotite de potassium, puis du métantimoniate. La solution de ce sel donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité blanc d'acide métantimonique.

SULFURES D'ANTIMOINE.

On en connaît deux, savoir :

Le sulfure antimonieux ou sulfure d'antimoine. . . . . . Sb^2S^3
Le sulfure antimonique ou persulfure d'antimoine. . . . . Sb^2S^5

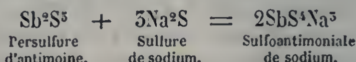
Sulfure antimonieux Sb^2S^3. — Il se présente à l'état cristallisé et à l'état amorphe. Cristallisé, il existe dans la nature et forme le minéral connu sous le nom de *stibine*. On l'extrait de sa gangue par voie de fusion, et on l'obtient ainsi en masses grises formées par des aiguilles brillantes, douées de l'éclat métallique. Amorphe, il constitue le précipité orangé que l'hydrogène sulfuré produit dans la solution du chlorure d'antimoine. Ce précipité n'est point soluble dans l'ammoniaque, mais il se dissout dans le sulfure d'ammonium et dans les sulfures alcalins. Le sulfure d'antimoine est réduit par l'hydrogène à une température élevée : il se forme de l'hydrogène sulfuré ; il reste de l'antimoine. Chauffé à l'air, le sulfure d'antimoine s'oxyde avec formation de gaz sulfureux et d'oxyde d'antimoine. Le résidu, incomplètement grillé, fond au rouge et se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse brune qu'on désigne sous le nom de *verre d'antimoine*. C'est un oxysulfure impur, qui paraît renfermer le composé $Sb^2S^2O = \begin{matrix} SbS \\ SbS \end{matrix} > O$. Ce dernier existe dans la nature, et peut être obtenu par voie humide sous forme d'une belle poudre rouge, le *vermillon* d'antimoine.

On désigne sous le nom de *kermès* un sulfure d'antimoine amorphe, coloré en brun, et qui renferme à l'état de mélange une quantité variable d'antimonite sodique, ainsi que des traces de sulfure de sodium. On l'obtient en faisant bouillir du sulfure d'antimoine, finement pulvérisé (1 partie), avec une solution de carbonate de sodium (22,5 parties de cristaux de soude dissous dans 250 parties d'eau). On filtre la liqueur bouillante et on la laisse refroidir à l'abri de la lumière. Du jour au lendemain, elle laisse déposer de beaux flocons d'un brun velouté, qui constituent le kermès.

Dans cette opération, le carbonate de sodium se comporte comme ferait l'oxyde de sodium, l'acide carbonique ne prenant aucune part à la réaction. L'oxyde de sodium donne par double décomposition, avec une portion de sulfure d'antimoine du sulfure de sodium et de l'oxyde d'antimoine. Le sulfure de sodium ainsi formé dissout du sulfure d'antimoine, mais il en dissout plus à chaud qu'à froid, de telle sorte qu'une partie du sulfure d'antimoine se dépose par le refroidissement, retenant une trace du sulfure alcalin. L'oxyde d'antimoine qui a pris naissance en même temps se dissout, de son côté, dans la liqueur alcaline, et une portion de l'antimonite ainsi formé se dépose, par le refroidissement, en petits cristaux qu'on trouve mêlés au kermès.

Les eaux mères d'où le kermès s'est déposé donnent, par l'acide chlorhydrique, un précipité jaune qu'on nomme *soufre doré d'antimoine*. C'est du persulfure d'antimoine impur.

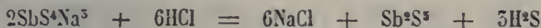
Sulfure antimonique (persulfure d'antimoine) Sb^2S^5. — Lorsqu'on met en digestion du sulfure d'antimoine Sb^2S^3, finement pulvérisé, du soufre et de la soude caustique (ou un mélange de carbonate de sodium et de chaux), le sulfure d'antimoine se dissout peu à peu dans la liqueur, en fixant du soufre et en se combinant avec le sulfure de sodium formé. Le produit de la réaction est un sulfoantimoniate de sodium, qui se dépose en beaux cristaux du sein de la liqueur concentrée.



$$\underset{\text{Persulfure d'antimoine.}}{Sb^2S^5} + \underset{\text{Sulfure de sodium.}}{3Na^2S} = \underset{\text{Sulfoantimoniate de sodium.}}{2SbS^4Na^3}$$

Ce sulfoantimoniate, qui est connu sous le nom de *sel de Schlippe*, renferme 9 molécules d'eau de cristallisation. Il correspond au sulfarséniate AsS^4K^3 que nous avons mentionné plus haut (p. 194), et au phosphate trisodique PO^4Na^3.

Il est soluble dans l'eau, et sa solution donne avec l'acide chlorhydrique un dégagement d'hydrogène sulfuré et un précipité de persulfure d'antimoine.



$$2SbS^4Na^3 + 6HCl = 6NaCl + Sb^2S^3 + 3H^2S$$

Généralités sur les corps simples appartenant à la famille de l'azote. — L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, que nous venons d'étudier et auxquels nous pourrions ajouter le bismuth, forment un groupe de corps simples unis par la plus étroite analogie. Celle-ci se manifeste par la composition atomique de leurs composés. Pour nous en convaincre, il nous suffira de considérer ici ces composés disposés en séries et groupés en tableau.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS.

AzH^3 Ammoniaque.	PhH^3 Hydrogène phosphoré.	AsH^3 Hydrogène arsénié	SbH^3 Hydrogène antimonié.

COMPOSÉS CHLORÉS.

$AzCl^3$ Trichlorure d'azote.	$PhCl^3$ Trichlorure de phosphore.	$AsCl^3$ Trichlorure d'arsenic.	$SbCl^3$ Trichlorure d'antimoine.
—	$PhCl^5$ Pentachlorure de phosphore.	—	$SbCl^5$ Pentachlorure d'antimoine.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

Az^2O^3 Anhydride azoteux.	Ph^2O^3 Anhydride phosphoreux.	As^2O^3 Anhydride arsénieux.	Sb^2O^3 Oxyde d'antimoine.
Az^2O^5 Anhydride azotique.	Ph^2O^5 Anhydride phosphorique.	As^2O^5 Anhydride arsénique.	Sb^2O^5 Anhydride antimonique

---

—	PhO^3H^3 Acide phosphoreux	AsO^3H^3 Acide arsénieux	SbO^3H^3 Hydrate antimonieux normal.
$AzO.OH$ Acide azoteux.	—	—	$SbO.OH$ Hydrate d'antimonyle.
—	PhO^4H^3 Acide orthophosphorique.	AsO^4H^3 Acide orthoarsénique.	—

	$Ph^2O^7H^4$ Acide pyrophosphorique.	$As^2O^7H^4$ Acide pyroarsénique.	$Sb^2O^7H^4$ Acide pyroantimonique
AzO^3H Acide azotique.	PhO^3H Acide métaphosphorique.	AsO^3H Acide métarsénique.	SbO^3H Acide métantimonique.

Si l'analogie entre l'azote et le phosphore était complète, il devrait exister un acide orthoazotique $AzO^4H^3 = AzO^3H + H^2O$ correspondant à l'acide phosphorique ordinaire ou orthophosphorique. On ne connaît pas cet acide à l'état d'hydrate défini. Mais il existe des azotates qui en dérivent. Le sous-azotate de bismuth $AzO^4\overset{'''}{Bi}$ peut être envisagé comme un sel de cet acide orthoazotique, sel dans lequel le métal trivalent bismuth serait substitué aux 3 atomes d'hydrogène dans AzO^4H^3.

BORE

$Bo = 11$

Découvert par Gay-Lussac et Thenard en 1808.

Le bore est le radical de l'acide borique. Il existe à l'état amorphe et à l'état cristallin.

Préparation. 1° *Bore amorphe.* — On décompose au rouge l'anhydride borique par le sodium, et l'on reprend la masse refroidie par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. On dissout ainsi le borate de sodium qui s'est formé et on obtient, comme résidu, une poudre foncée qui est le bore amorphe.



$$\underset{\text{Anhydride borique.}}{2Bo^2O^3} + \underset{\text{Sodium}}{3Na^2} = \underset{\text{Borate de sodium.}}{2BoO^3Na^3} + Bo^2$$

2° *Bore cristallisé.* — On fond l'anhydride borique avec de l'aluminium : une partie de ce métal, réduisant l'anhydride borique, s'oxyde, une autre partie dissout le bore mis en liberté et l'abandonne sous forme de cristaux lorsqu'il se solidifie par le refroidissement (H. Sainte-Claire Deville). D'après des recherches récentes, les cristaux ainsi obtenus renfermeraient de l'aluminium et du carbone.

Propriétés du bore. — *Amorphe*, il forme une poudre d'un brun foncé ou d'un brun tirant sur le vert. Il est infusible. Chauffé à 300°, à l'air, il brûle en se convertissant en anhydride borique. Dans l'oxygène, cette combustion est très-vive. Le bore amorphe possède pour l'azote une affinité singulière. Au rouge, il absorbe

ce gaz en formant de l'azoture de bore BoAz. Chauffé au rouge obscur dans une atmosphère de bioxyde d'azote, il brûle et se convertit en un mélange d'anhydride borique et d'azoture de bore.

Cristallisé, le bore se présente en cristaux appartenant au système de l'octaèdre à base carrée (Sella). Dans cet état, il est presque aussi dur que le diamant ; il raye le rubis. La couleur de ses cristaux varie du jaune au rouge grenat foncé ; quelquefois ils paraissent noirs. Ils présentent une densité de 2,63.

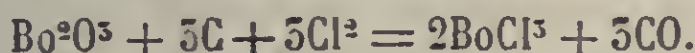
Le bore cristallisé résiste énergiquement à l'oxydation, soit qu'on le chauffe dans l'oxygène, soit même qu'on le fonde avec du nitrate de potassium. Il agit, au rouge vif, sur le bisulfate de potassium, la soude ou le carbonate de sodium. Il brûle dans le chlore, au rouge.

CHLORURE DE BORE.



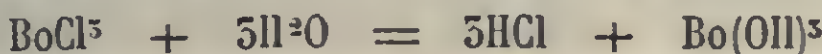
$BoCl^3$

Préparation. — Ce corps se forme lorsqu'on chauffe du bore amorphe parfaitement sec dans un courant de gaz chlore. On peut aussi le préparer en dirigeant du chlore sur un mélange incandescent d'anhydride borique et de charbon.



$$Bo^2O^3 + 3C + 3Cl^2 = 2BoCl^3 + 3CO.$$

Propriétés. — A l'état de pureté, le chlorure de bore est un liquide incolore mobile, fortement réfringent, bouillant à + 17°. Il répand des fumées blanches à l'air et est très-facilement décomposé par l'eau avec formation d'acide borique et d'acide chlorhydrique.



$$BoCl^3 + 3H^2O = 3HCl + Bo(OH)^3$$

FLUORURE DE BORE.



$BoFl^3$

Densité rapportée à l'air. 2,31
Densité rapportée à l'hydrogène. 34

Découvert par Gay-Lussac et Thenard en 1810.

Préparation. — On chauffe dans un ballon de verre un mélange intime d'une partie d'anhydride borique et de 2 parties de fluorure de calcium en poudre avec 12 parties d'acide sulfurique concentré. On recueille le gaz qui se dégage sur la cuve à mercure

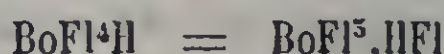


$$3CaFl^2 + Bo^2O^3 + 3SO^4H^2 = 3SO^4Ca + 3H^2O + 2BoFl^3$$

Fluorure de calcium.	Anhydride borique.	Acide sulfurique.	Sulfate de calcium.		Fluorure de bore.

Propriétés. — Le fluorure de bore est un gaz incolore, doué

d'une odeur suffocante. Il répand à l'air des fumées très-abondantes. Il est excessivement soluble dans l'eau, qui en absorbe environ 800 fois son volume. Telle est son affinité pour ce liquide qu'il charbonne le papier et les corps organiques analogues, auxquels il enlève les éléments de l'eau. Au reste, le fluorure de bore exerce sur l'eau une action décomposante. Lorsqu'on refroidit à 0° la solution aqueuse saturée à la température ordinaire, elle laisse déposer des cristaux d'acide borique et il reste un liquide très-acide qu'on désigne sous le nom d'*acide hydrofluoborique* et dont la composition est exprimée par la formule



$$BoFl^4H = BoFl^3,HFl$$

ACIDE BORIQUE.



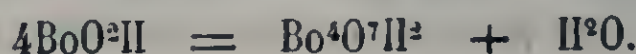
$$BoO^3H^3 = Bo(OH)^3$$

Découvert par Homberg en 1702.

État naturel et préparation. — On le trouve dans la nature à l'état libre, dans les cratères de certains volcans. Il existe en dissolution dans les *lagoni* de Monte-Rotondo, en Toscane. Ce sont de petits lacs boueux traversés par les émanations gazeuses que vomissent les fissures d'un sol volcanique. Ces émanations (*suffioni*) entraînent des traces sensibles d'acide borique, qui se dissolvent dans l'eau des *lagoni*. Évaporée, cette eau fournit l'acide borique.

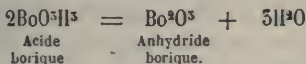
Dans les laboratoires, on prépare l'acide borique en décomposant une solution bouillante et concentrée de borax (biborate de sodium) par l'acide sulfurique étendu. On ajoute ce dernier par petites portions, jusqu'à ce qu'un papier de tournesol soit fortement rougi ; puis on laisse refroidir la liqueur : l'acide borique cristallise par le refoidissement.

Propriétés. — A l'état de pureté, cet acide se présente en écailles nacrées, un peu grasses au toucher. Il exige, pour se dissoudre, 25 parties d'eau à 18°. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante. Cette solution est faiblement acide et colore le tournesol en rouge vineux, à froid, et le curcuma en brun. L'acide borique se dissout dans l'alcool. Enflammée, la solution alcoolique brûle avec une flamme verte. Chauffé à 100° l'acide borique perd une molécule d'eau et se convertit en acide *métaborique* BoO^2H. Ce dernier, maintenu à 140°, se convertit en acide *tétraborique* $Bo^4O^7H^2$



$$4BoO^2H = Bo^4O^7H^2 + H^2O.$$

Lorsqu'on chauffe l'acide borique dans un creuset de platine à une température voisine du rouge, il perd toute son eau, fond et se prend, par le refroidissement, en un verre transparent : c'est l'anhydride borique.



$$2BoO^3H^3 = Bo^2O^3 + 3H^2O$$

Acide borique — Anhydride borique.

Ce corps dissout, à la température rouge, un grand nombre de substances solides, principalement des oxydes métalliques ; il donne alors, en se refroidissant, des masses vitreuses diversement colorées.

L'anhydride borique n'est point décomposé par le charbon à la température rouge.

Il se convertit en chlorure de bore par l'action simultanée du chlore et du charbon au rouge (page 207).

SILICIUM

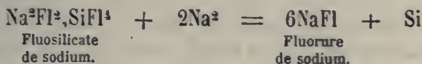


$$Si = 28$$

Découvert par Berzelius en 1823

Comme le bore, le silicium existe à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

Préparation. 1° *Silicium amorphe.* — On chauffe du fluosilicate de sodium bien sec avec la moitié de son poids de sodium métallique : il se forme du fluorure de sodium et le silicium est mis en liberté.



$$Na^2Fl^2,SiFl^4 + 2Na^2 = 6NaFl + Si$$

Fluosilicate de sodium. — Fluorure de sodium.

Après le refroidissement, on épuise la masse par l'eau froide, puis par l'eau chaude : il reste une poudre brune.

2° *Silicium cristallisé.* — MM. Deville et Caron l'obtiennent en projetant dans un creuset rouge un mélange de 3 parties de fluorure double de potassium et de silicium (fluosilicate de potassium), de 4 parties de zinc grenaillé et d'une partie de sodium. Il se forme du fluorure de sodium, et le silicium, mis en liberté, se dissout dans le zinc. Par le refroidissement, il s'en sépare, et on l'isole en dissolvant le culot de zinc dans l'acide chlorhydrique : le silicium reste sous forme de lamelles ou d'aiguilles brillantes. Ces cristaux, d'un

gris d'acier foncé et doués de l'éclat métallique, sont formés par des chapelets d'octaèdres réguliers.

Propriétés du silicium. — A l'état *amorphe*, le silicium est une poudre brune, insoluble dans l'eau, plus dense qu'elle, et qui tache fortement les doigts. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il s'enflamme et brûle avec un vif éclat en se convertissant en acide silicique anhydre SiO^2.

A l'état *cristallisé*, le silicium présente une densité de 2.49. On peut le chauffer au rouge dans le gaz oxygène sans qu'il s'enflamme; mais, lorsqu'on le calcine avec du carbonate de potassium, il le décompose avec une vive émission de lumière, en formant du silicate de potassium et en mettant du carbone en liberté. Le silicium cristallisé résiste à l'action oxydante du nitrate et du chlorate de potassium, mais il se dissout lentement dans une solution bouillante de potasse, en dégageant de l'hydrogène : il se forme du silicate de potassium. Chauffé au rouge obscur dans un courant de chlore, il brûle et se convertit en chlorure de silicium $SiCl^4$

HYDROGÈNE SILICIÉ.

Découvert par MM. Wœhler et Buff en 1857.

Formule probable SiH^4.

Préparation. — On introduit du siliciure de magnésium (*) dans un petit flacon à 2 tubulures, que l'on remplit ensuite entièrement avec de l'eau bouillie. Dans une des tubulures du flacon, on engage un tube à entonnoir, dans l'autre un tube de dégagement qui plonge dans la cuve à eau, et qui se trouve lui-même entièrement rempli d'eau, de manière qu'il ne reste plus une seule bulle d'air dans tout l'appareil. On verse ensuite de l'acide chlorhydrique concentré par le tube à entonnoir. Cet acide attaque immédiatement le siliciure de magnésium, de manière à former du chlorure de magnésium qui se dissout et de l'hydrogène silicié qui se dégage, et qu'on recueille dans des éprouvettes remplies d'eau bouillie.

Propriétés. — Le gaz ainsi obtenu n'est pas de l'hydrogène silicié pur : il renferme un excès d'hydrogène. Il est incolore, insoluble dans l'eau privée d'air. L'eau aérée l'oxyde.

(*) M. Wœhler prépare ce siliciure de magnésium en fondant dans un creuset 40 parties de chlorure de magnésium, 35 parties de fluorure double de silicium et de sodium, 10 parties de chlorure de sodium, ces sels étant préalablement mélangés avec 10 parties de sodium en menus fragments.

Expérience. Je fais arriver à la surface de l'eau quelques bulles d'hydrogène silicié. Chacune d'elles s'enflamme en crevant, et brûle avec un vif éclat et une petite explosion, en formant des fumées blanches d'acide silicique. Ces fumées s'élèvent et tourbillonnent dans l'air en formant des anneaux souvent colorés en brun par du silicium mis en liberté.

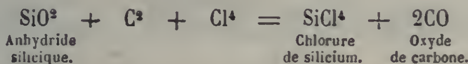
La combustion incomplète de l'hydrogène silicié donne lieu, en effet, à un dépôt brun de silicium amorphe. Au rouge, l'hydrogène silicié est décomposé en silicium et en hydrogène.

CHLORURE DE SILICIUM.



$SiCl^4$

Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe du silicium au rouge obscur dans un courant de chlore, ou lorsqu'on dirige un courant de ce gaz à travers un mélange incandescent de silice et de charbon.

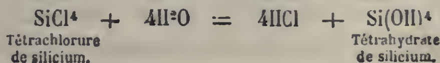


$$\underset{\text{Anhydride silicique.}}{SiO^2} + C^2 + Cl^4 = \underset{\text{Chlorure de silicium.}}{SiCl^4} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO}$$

Préparation. — On fait un mélange intime d'acide silicique (obtenu par précipitation), de noir de fumée et d'huile. On introduit la pâte façonnée en petites boules dans un creuset qu'on lute et qu'on porte ensuite au rouge. On place ensuite les boules dans un tube de porcelaine ou dans une cornue de grès (*fig.* 75) qu'on chauffe au rouge vif, en même temps qu'on y dirige un courant de chlore desséché avec soin. Le chlorure de silicium et l'oxyde de carbone formés sont dirigés dans deux tubes en U fortement refroidis à l'aide d'un mélange réfrigérant. Le premier s'y condense.

Propriétés. — Le chlorure de silicium est un liquide incolore, très-volatil, doué d'une odeur irritante. Il répand des fumées blanches à l'air. Sa densité est égale à 1,52. Il bout à 57°.

Projeté dans l'eau, il la décompose immédiatement en formant de l'acide silicique et de l'acide chlorhydrique. Une partie de l'acide silicique se précipite sous forme de gelée, une autre partie reste en dissolution. C'est peut-être l'hydrate qui correspond au tétrachlorure.



$$\underset{\text{Tétrachlorure de silicium.}}{SiCl^4} + 4H^2O = 4HCl + \underset{\text{Tétrahydrate de silicium.}}{Si(OH)^4}$$

Il existe un tétrabromure de silicium $SiBr^4$ et un tétra-iodure de silicium SiI^4 qui correspondent au chlorure qui vient d'être décrit.

Fig. 75.

Tout récemment, M. Friedel a découvert un iodure Si^2I^6 très-remarquable, parce qu'il appartient à une série nouvelle.

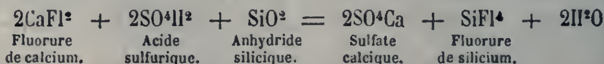
FLUORURE DE SILICIUM.



$SiFl^4$

Densité rapportée à l'air.	3,6
Densité rapportée à l'hydrogène.	52

Préparation. — On introduit dans un ballon de verre (*fig.* 76) un mélange intime de sable siliceux et de fluorure de calcium (spath fluor) finement pulvérisé; on ajoute une quantité d'acide sulfurique suffisante pour réduire le tout en une bouillie claire et l'on chauffe doucement : il se dégage un gaz qu'on recueille sur la cuve à mercure.



$$\underset{\text{Fluorure de calcium.}}{2CaFl^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2SO^4H^2} + \underset{\text{Anhydride silicique.}}{SiO^2} = \underset{\text{Sulfate calcique.}}{2SO^4Ca} + \underset{\text{Fluorure de silicium.}}{SiFl^4} + 2H^2O$$

Propriétés. — Le gaz fluorure de silicium est incolore, doué

d'une odeur suffocante. Il répand des fumées blanches à l'air. Il se liquéfie à une très-basse température et sous une forte pression. Au

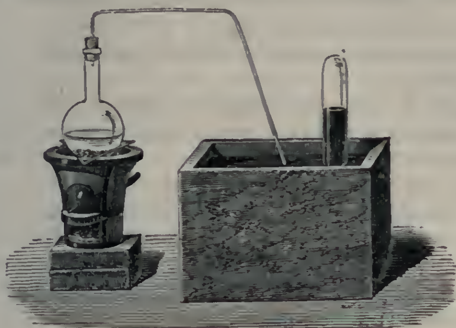
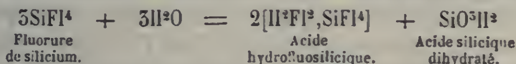


Fig. 76.

contact de l'eau, il se décompose en hydrate silicique, qui se sépare sous forme de flocons gélatineux, et en acide hydrofluosilicique.



$$\underset{\text{Fluorure de silicium.}}{3SiFl^4} + 3H^2O = \underset{\text{Acide hydrofluosilicique.}}{2[H^2Fl^2,SiFl^4]} + \underset{\text{Acide silicique dihydraté.}}{SiO^3H^2}$$

Acide hydrofluosilicique. — En solution saturée, c'est un liquide très-acide, qui fume à l'air, et qui s'évapore lentement à 40° dans un creuset de platine sans laisser de résidu.

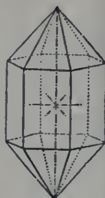
Pour le préparer dans cet état, on fait arriver le gaz fluorure de silicium dans un vase renfermant du mercure et de l'eau. Le tube qui amène le gaz plonge sous le mercure, de telle sorte que le fluorure de silicium n'arrive au contact de l'eau qu'au-dessus de la surface du mercure. Cette précaution a pour but d'empêcher l'obstruction du tube par la silice gélatineuse qui se dépose.

L'acide hydrofluosilicique est employé comme réactif dans les laboratoires. Il précipite les sels de potasse et de soude, de manière à former des fluosilicates $R^2Fl^2,SiFl^4$ insolubles.

ANHYDRIDE ET ACIDES SILICIQUES.

État naturel. — L'anhydride silicique ou acide silicique anhydre SiO^2 est très-répandu dans la nature. A l'état cristallisé, il

constitue les différentes variétés de quartz. A l'état amorphe, il forme les agates, calcédoines, cornalines, silex, etc.; à l'état grenu on le trouve dans les grès et dans les sables qui proviennent de leur désagrégation : il y est souvent mélangé avec des quantités variables d'alumine et d'oxyde de fer.


Fig. 77.

Le cristal de roche est l'anhydride silicique pur. Il se présente en prismes à 6 pans terminés par des pyramides à 6 faces (*fig.* 77).

A l'état d'hydrate, la silice existe dans divers minéraux tels que l'opale, l'hydrophane. On la rencontre aussi sous forme de dépôts pulvérulents. Elle se trouve en dissolution dans un grand nombre d'eaux courantes, et, en assez forte proportion, dans les eaux chaudes des geysirs d'Islande.

Propriétés. — Infusible au feu de forge, le quartz subit la fusion visqueuse, lorsqu'on l'expose à la haute température du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Ni le charbon ni le potassium ne sont capables de lui enlever l'oxygène, même aux plus hautes températures. Il est inattaquable par les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique. Les solutions alcalines l'attaquent à peine à la température de l'ébullition. Les variétés amorphes de silice, telles que le silex, ainsi que l'opale qui est de la silice hydratée, se dissolvent plus facilement dans les lessives alcalines bouillantes.

Toutes les variétés de silice, lorsqu'on les chauffe au rouge avec des alcalis ou des carbonates alcalins, s'y combinent pour former des silicates qui entrent en fusion à une température élevée et se prennent par le refroidissement en une masse vitreuse. Le silicate de potassium ou *verre soluble* constitue une masse transparente soluble dans l'eau. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette solution, il se forme du chlorure de potassium, et l'acide silicique se précipite à l'état d'une masse gélatineuse, qui n'est point insoluble dans l'eau. On peut obtenir une solution aqueuse d'acide silicique.

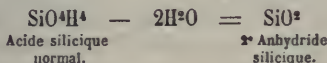
Expérience. J'ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution étendue de silicate de potassium. La liqueur demeure transparente; elle renferme l'acide silicique. Je verse cette solution sur un tambour dont la base est formée par une membrane perméable, et qui plonge dans un vase rempli d'eau pure. Le chlorure de potas-

sium va passer peu à peu à travers la membrane, comme font tous les corps cristallisés, et l'acide silicique reste dans le tambour à l'état de solution, comme font tous les corps amorphes et solubles dans l'eau. Graham a donné le nom de *dialyse* à cette séparation qu'effectuent certaines membranes, perméables aux solutions des corps cristallisés, qu'il nomme *cristalloïdes*, imperméables aux solutions des corps amorphes, qu'il nomme *colloïdes*. Ces expériences offrent une haute importance.

L'acide silicique qui reste ainsi en solution dans l'eau constitue probablement l'acide silicique normal $SiO^4H^4 = SiO^2 + 2H^2O$.

Cet hydrate n'est pas connu à l'état de pureté. Ebelmen a décrit un hydrate SiO^3H^2 qui constitue en quelque sorte un premier anhydride silicique





Il existe d'autres hydrates siliciques à composition plus complexe.

Usages. — La silice est très-employée sous ses diverses formes. Le quartz cristallisé sert à la confection de divers objets d'ornement, et des verres de lunette, en optique. La calcédoine, l'onyx, l'opale, sont recherchés par les lapidaires et les graveurs. L'agate très-dure sert à la confection des mortiers, etc. On connaît l'usage des grès pour les constructions et le pavage, des meules à aiguiser, des sables pour la préparation des mortiers, la fabrication du verre et des poteries.

CARBONE

$C = 12$

État naturel et variétés. — Le carbone des chimistes est le charbon pur. Tout le monde connaît cette substance noire, friable, légère, absolument fixe, inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais combustible lorsqu'on la chauffe à l'air, substance qui résulte de la calcination en vase clos des matières organiques et principalement du bois. Mais il s'en faut que le carbone revête toujours ces caractères. La nature nous offre ce corps à des états si divers, et l'art nous le procure sous des formes si distinctes qu'il

est impossible d'appliquer une description générale à toutes les variétés connues de carbone. Quoi de plus différent, en effet, sous le rapport de l'aspect et des propriétés physiques que la suie que laisse déposer une flamme qui fume, ou le charbon de bois léger, poreux, opaque, et cette substance dure, dense, transparente que nous trouvons dans la nature sous forme de diamant. Et pourtant ces corps sont constitués essentiellement par une seule et même substance, le carbone : ils se rapprochent par cette propriété fondamentale de brûler dans l'oxygène, à une haute température, pour former du gaz carbonique.

Parmi les diverses formes que peut affecter le carbone et qui offrent un des exemples les plus curieux de dimorphisme, nous décrirons les suivantes :

Diamant. C'est le plus dur de tous les corps ; il raye tous les autres. Pour le tailler on l'use avec sa propre poussière.

On le trouve dans la nature à l'état cristallisé. Il affecte les formes de l'octaèdre régulier et des modifications qui en dérivent, et parmi lesquelles il faut remarquer les solides à vingt-quatre et à quarante-huit faces. Le plus souvent les faces sont courbes (*fig.* 78).

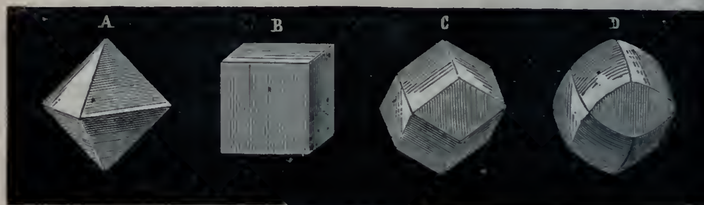


Fig. 78.

La densité du diamant est comprise entre 3,50 et 3,55. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il réfracte et disperse fortement la lumière. S'appuyant sur ce fait, Newton soupçonna le premier sa nature combustible. Cette propriété fut constatée pour la première fois en 1694, à Florence. Les académiciens *del Cimento* ont brûlé un diamant en l'exposant au foyer d'un miroir concave. Lavoisier et H. Davy répétèrent cette expérience demeurée célèbre.

Exposé, dans le vide, à la température élevée qui se produit entre

les deux cônes de charbon d'une pile, le diamant se boursoufle, noircit et se convertit en une substance analogue au coke (Jacquelain).

Graphite ou plombagine. On nomme ainsi un carbone cristallin, dense, qu'on rencontre dans les terrains primitifs, sous forme de masses feuilletées brillantes, d'un gris d'acier. Le graphite se présente quelquefois en lamelles hexagonales. On peut le rayer avec l'ongle. Il laisse sur le papier une trace noire Sa densité est égale à 2,2. Il conduit bien la chaleur et l'électricité. Il ne brûle qu'à une température très-élevée. Il renferme ordinairement 1 à 2 pour 100 de matières étrangères.

On l'a obtenu artificiellement. La fonte de fer possède la propriété de dissoudre du charbon à une très-haute température et de l'abandonner par le refroidissement sous forme de paillettes hexagonales qui sont du graphite.

La plombagine sert à la fabrication des crayons. On la nomme mine de plomb.

Il existe d'autres variétés de charbon naturel, mais elles sont loin d'offrir le degré de pureté du diamant ou même du graphite. Ce sont :

L'*anthracite*, variété de charbon dur et compacte renfermant 8 à 10 pour 100 de matières terreuses.

La *houille* ou *charbon de terre*, d'un noir brillant, fortement imprégnée de matières bitumineuses et de matières terreuses. Elle provient de la décomposition lente de végétaux enfouis dans le sol, à des époques géologiques antérieures. Cette origine est marquée par les empreintes de feuilles, de tiges, de fruits qu'on découvre sur certains échantillons de houille. Celle-ci ne renferme que de 75 à 88 pour 100 de carbone. Lorsqu'on la calcine en vase clos, elle laisse dégager, d'une part, des gaz combustibles, et, de l'autre, des produits condensables sous forme liquide et qui se partagent en deux couches. L'une est aqueuse et ammoniacale, l'autre est formée par du goudron. Le résidu de la calcination de la houille porte le nom de *coke*. Les parois intérieures des cylindres de fonte où l'on distille la houille se revêtent d'une couche compacte d'un charbon gris, dense, dur, sonore, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. C'est le *charbon des cornues à gaz*. Il provient de la décomposition ignée de carbures d'hydrogène riches en carbone, carbures que la houille laisse dégager pendant la calcination.

On distingue les *houilles grasses*, à longue flamme, qui se ramol-

lissent en brûlant des *houilles sèches*, à courte flamme, qui produisent moins de chaleur que les premières.

On désigne sous le nom de *lignite* un combustible minéral moins carbonisé et plus impur que la houille, et que l'on trouve à la base des terrains tertiaires. Le *jais naturel*, que l'on emploie pour la confection d'objets d'ornements, est une variété de lignite.

Parmi les charbons artificiels, nous citerons, indépendamment du coke, le charbon de bois, que tout le monde connaît, le noir de fumée et le charbon animal.

Charbon de bois. Le bois carbonisé en vase clos laisse un résidu qui est le charbon ordinaire. On le prépare, en grand, par deux procédés, la carbonisation en meules qui s'exécute dans les forêts, et la distillation en vase clos. Le charbon de bois est amorphe, cassant, sonore, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Sa densité ne dépasse pas 1,57. Il est d'autant plus combustible qu'il est plus léger. Sa combustion laisse de 1 à 2 pour 100 de cendres principalement formées par des sels minéraux, parmi lesquels les plus abondants sont les carbonates de calcium et de potassium.

Le *noir de fumée* provient de la combustion incomplète des corps organiques riches en carbone. Mettez le feu à de la résine ou à du suif, ces corps répandront en brûlant une fumée épaisse. Elle est formée par des particules de charbon qui ont échappé à la combustion. Dans les arts on se procure le noir de fumée en brûlant des résines dans une marmite de fonte C chauffée par un foyer E. On allume les vapeurs qu'émet la résine et l'on dirige la fumée dans une chambre A dont les parois sont revêtues de toiles. Le noir de fumée se dépose sur ces toiles. Pour l'en détacher, on fait descendre le cône B qui sert de racloir (*fig*. 79). Le noir de fumée n'est point du carbone pur. Il renferme des matières goudronneuses dont on le débarrasse en le calcinant dans un creuset couvert. Il entre dans la composition de l'encre d'imprimerie.

Le *charbon animal* est le produit de la calcination en vase clos des matières animales, telles que le sang, les débris de peau, la corne, les os. Le charbon d'os ou noir d'ivoire renferme les sels calcaires, phosphate et carbonate, qui forment la base du tissu osseux. Le charbon y est disséminé dans une masse poreuse. On peut en extraire le phosphate et le carbonate de chaux en traitant le noir d'os par l'acide chlorhydrique étendu d'eau qui dissout les sels cal-

caires. Le résidu, convenablement lavé à l'eau et séché, constitue le *charbon animal lavé.*



Fig 79

Faculté d'absorption du charbon. — Les charbons amorphes et poreux, dont nous venons de décrire diverses variétés, possèdent la propriété d'absorber et de retenir dans leurs pores des gaz, des liquides et des corps solides. C'est à cette faculté d'absorption que se rattachent les propriétés décolorantes et désinfectantes du charbon, propriétés dont on tire un si grand parti.

Expérience. Je plonge dans la cuve à mercure un charbon incan-

descent, et, lorsqu'il est refroidi à l'abri du contact de l'air, je le fais monter dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac ou de gaz chlorhydrique. Aussitôt le gaz est absorbé et le mercure s'élève dans l'éprouvette, qu'il remplit entièrement.

Le tableau suivant, dressé par Th. de Saussure, indique les quantités de gaz qui sont absorbées par un même volume de charbon.

1 vol. de charbon	absorbe	90	vol.	de gaz ammoniac.
—	—	85	—	de gaz chlorhydrique.
—	—	65	—	de gaz sulfureux.
—	—	55	—	de gaz sulfhydrique.
—	—	40	—	de protoxyde d'azote
—	—	35	—	de gaz carbonique.
—	—	9,42	—	d'oxyde de carbone.
—	—	9,25	—	d'oxygène.
—	—	7,50	—	d'azote.
—	—	1,75	—	d'hydrogène.

Le charbon de bois qu'on abandonne à l'air augmente de poids : il absorbe et condense l'humidité atmosphérique. Plongé au sein d'une eau chargée d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré, il absorbe ce gaz et enlève à l'eau son odeur. Les *propriétés désinfectantes* du charbon se trouvent ainsi expliquées. On sait qu'on en tire parti pour enlever la mauvaise odeur des eaux corrompues, des viandes un peu avancées, et, en général, des matières organiques en putréfaction. Une couche de charbon, comprise entre deux couches de sable, constitue un excellent filtre pour la clarification des eaux potables.

Les *propriétés décolorantes* du charbon sont une autre manifestation de cette faculté générale d'absorption. C'est le noir animal qui en est doué au plus haut degré. Qu'on agite de la teinture de tournesol ou du vin rouge avec une quantité suffisante de charbon animal et qu'on jette le tout sur un filtre, les liqueurs passeront incolores.

En industrie, cette propriété du charbon donne lieu à des applications importantes, parmi lesquelles nous citerons la décoloration du jus de betterave et des sirops, dans la fabrication ou le raffinage du sucre.

Propriétés chimiques. — Le charbon se distingue par sa puissante affinité pour l'oxygène, affinité qui ne s'exerce pourtant qu'à des températures assez élevées. Il ne se combine avec l'oxygène qu'à une température rouge, et tant qu'il s'y combine il reste incandescent : la chaleur dégagée par la combinaison entretient cette

incandescence. Dans l'oxygène pur il brûle avec un vif éclat. Le produit de la combustion est le gaz carbonique.

Le charbon décompose, à l'aide de la chaleur, un très-grand nombre de composés oxygénés, en s'emparant de la totalité ou d'une portion de leur oxygène. Cette décomposition s'opère à de basses températures lorsque le corps oxygéné ne retient pas fortement l'oxygène : il se forme alors du gaz carbonique. Exemple, réduction de l'oxyde de cuivre par le charbon. Dans le cas contraire, la réduction, c'est-à-dire la décomposition du corps oxygéné, exige l'intervention d'une température très-élevée ; il se forme alors de l'oxyde de carbone. Exemple, réduction de l'oxyde de zinc par le charbon.

Expérience. Je plonge rapidement un charbon incandescent dans une cuve à eau, au-dessous d'une cloche remplie de ce liquide (*fig*. 80); des bulles de gaz y montent et s'y rassemblent. Elles sont

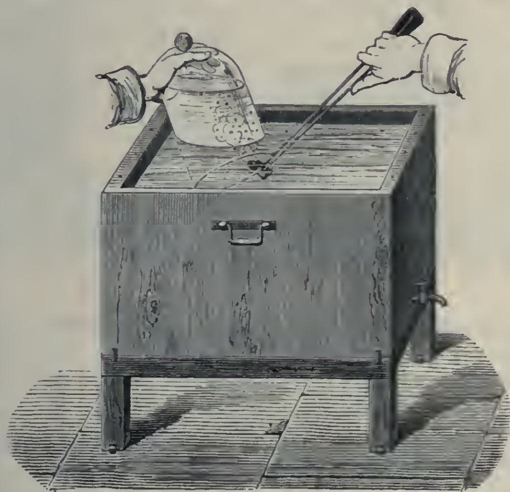
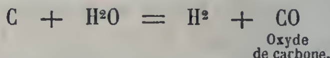


Fig. 80

formées par un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'une petite quantité de gaz carbonique. Ces gaz proviennent de la dé-

composition de l'eau par le charbon qui était porté au rouge au moment de son contact avec le liquide.



$$C + H^2O = H^2 + CO$$

Oxyde de carbone.

Le charbon se combine directement avec le soufre à une haute température, pour former du sulfure de carbone.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

On en connaît deux, savoir :

Le gaz oxyde de carbone . . . . . . CO
Le gaz carbonique. . . . . CO^2

Ce dernier corps, qu'on nomme ordinairement acide carbonique, est l'anhydride du véritable acide carbonique, qui serait :



$$CO^2 + H^2O = CO^3H^2$$

Cet acide carbonique hydraté ou normal n'est point connu : il est sans doute trop instable pour qu'on puisse l'isoler. Mais on peut en soupçonner l'existence, car on connaît un composé correspondant qui est l'acide sulfocarbonique CS^3H^2.

OXYDE DE CARBONE.

CO

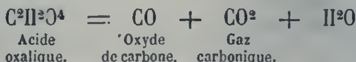
Densité rapportée à l'air. . . . . = 0,967
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). . 14
Poids de la molécule CO (poids de 2 volumes). 28

Préparation. — 1° On calcine, dans une cornue de grès un mélange intime d'oxyde de zinc et de charbon :



$$ZnO + C = CO + Zn$$

2° On chauffe dans un ballon A (*fig.* 81) de l'acide oxalique (l'acide du sel d'oseille) avec un excès d'acide sulfurique. L'acide oxalique, perdant les éléments de l'eau, qu'il cède à l'acide sulfurique, se dédouble en gaz carbonique et on oxyde de carbone.



$$C^2H^2O^4 = CO + CO^2 + H^2O$$

Acide oxalique. — Oxyde de carbone. — Gaz carbonique.

On fait passer le mélange à travers un flacon laveur B renfermant une solution de potasse caustique. Celle-ci retient l'acide carbonique pour former du carbonate. L'oxyde de carbone se dégage seul et est recueilli sur la cuve à eau.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, inodore, permanent. Il est neutre et ne trouble point l'eau de chaux, propriété qui le distingue du gaz carbonique. Il éteint les corps en combustion. Il est non-seulement impropre à la respiration, mais très-délétère. Il est combustible et brûle à l'air avec une flamme bleue, en formant du gaz carbonique.

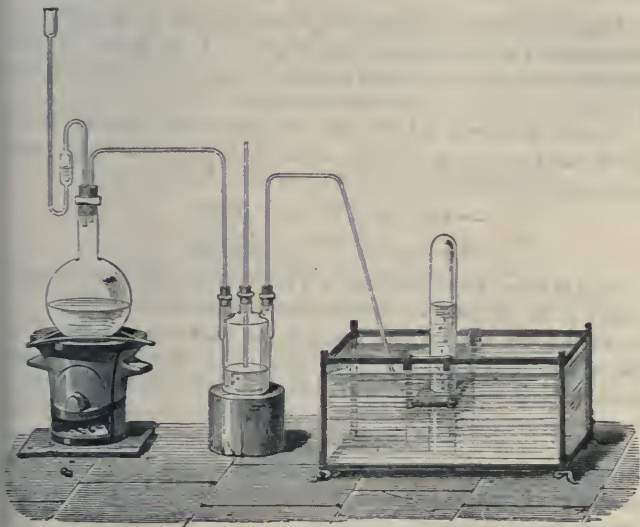


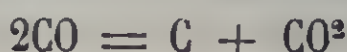
Fig. 81.

Expérience. J'introduis dans un eudiomètre 2 volumes d'oxyde de carbone et 1 volume d'oxygène ; puis je fais passer l'étincelle électrique. Une lueur bleue éclate dans le tube. Après cette combustion, les 3 volumes du mélange primitif se trouvent réduits à 2 volumes de gaz carbonique. Je puis m'en assurer en faisant passer dans l'eudiomètre de la potasse caustique qui absorbera le gaz carbonique.

Je conclus de cette expérience que 2 vol. d'oxyde de carbone renferment autant de carbone que 2 vol. de gaz carbonique, c'est-à-dire 1 atome. Sachant d'autre part que 2 vol. de gaz carbonique renferment 2 vol. d'oxygène, je conclus en outre de l'expérience

précedente que 2 vol. d'oxyde de carbone renferment 1 vol. d'oxygène. Sa composition est donc exprimée par la formule $CO = 2$ vol.

L'oxyde de carbone se dissocie à une très-haute température. En opérant dans des conditions particulières, M. H. Sainte-Claire Deville est parvenu à le convertir en charbon et en gaz carbonique :



$$2CO = C + CO^2$$

L'oxyde de carbone est absorbé par une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique (Doyère et F. Le Blanc). On tire parti de cette propriété dans l'analyse eudiométrique pour séparer l'oxyde de carbone de certains autres gaz.

Chauffé longtemps à 100°, dans des tubes scellés, avec de la potasse caustique, il se fixe sur cet alcali et donne du formiate de potassium (Berthelot).



$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Potasse.}}{HKO} = \underset{\text{Formiate potassique.}}{CHKO^2}$$

Ceci est une belle synthèse de l'acide formique, ainsi nommé parce qu'on l'a d'abord rencontré dans les fourmis.

Action du chlore sur l'oxyde de carbone. — Sous l'influence de la lumière, l'oxyde de carbone se combine directement avec le chlore pour former un gaz qu'on nomme *chloroxycarbonique* ou *chlorure de carbonyle*. On l'a aussi nommé *gaz phosgène*. 1 volume de gaz oxyde de carbone se combine avec 1 volume de chlore, pour former 1 volume de gaz chloroxycarbonique. La densité de ce dernier représente, en effet, la somme des densités des gaz oxyde de carbone et chlore.

	Rapportée à l'hydrogène.	Rapportée à l'air.
Densité du gaz oxyde de carbone.	14.	0.967
Densité du gaz chlore.	35.5	2.44
Densité du gaz chloroxycarbonique.	49.5	3.407

A la température ordinaire, le chlorure de carbonyle est un ga incolore. Il est doué d'une odeur suffocante et provoque le larmoie ment. A une basse température il se condense en un liquide incolor bouillant à + 8°,2. (Emmerling et Lengyel.) Il est instantanémen décomposé par l'eau avec formation de gaz carbonique et d'acid chlorhydrique.



$$\underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{COCl^2} + H^2O = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2}$$

Son mode de formation, sa composition, ses propriétés autorisent à le rapprocher du gaz carbonique.

2 volumes CO absorbent 2 vol. de chlore pour former $CO.Cl^2$ (2 vol.)
2 volumes CO absorbent 1 vol. d'oxygène pour former CO.O (2 vol.)

On voit que l'oxyde de carbone joue en quelque sorte le rôle de radical ; il fixe directement soit l'oxygène, soit le chlore, pour former soit un oxyde, soit du chlorure d'oxyde de carbone ou de carbonyle. On voit aussi que le chlorure de carbonyle représente de l'anhydride carbonique, dont 1 atome d'oxygène serait remplacé par 2 atomes de chlore.

ANHYDRIDE CARBONIQUE (ACIDE CARBONIQUE).



CO^2

Densité rapportée à l'air..	1,529
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). .	22
Poids de la molécule CO^2 (poids de 2 volumes).. . . .	44

Découvert par Black en 1648; composition reconnue par Lavoisier en 1776.

Ce corps est un des éléments de l'air atmosphérique. Il se produit dans un grand nombre de réactions qui se passent à la surface du globe, telles que la combustion du charbon et des matières organiques, la respiration, les phénomènes de fermentation et de putréfaction. Il se dégage du sein de la terre dans les contrées volcaniques.

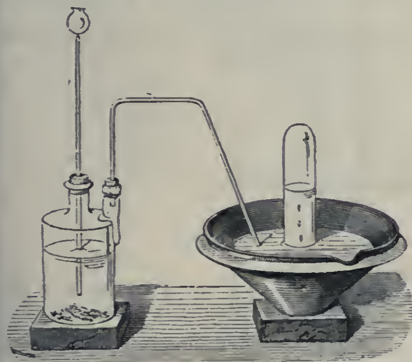
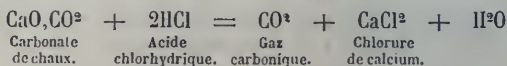


Fig. 82.

Préparation. — On introduit des fragments de marbre blanc dans un flacon à deux tubulures, muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement (*fig.* 82); on remplit le flacon à moitié d'eau, pui on introduit peu à peu de

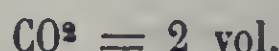
l'acide chlorhydrique par le tube de sûreté. Il se fait aussitôt une effervescence due au dégagement du gaz carbonique.



$$CaO,CO^2 + 2HCl = CO^2 + CaCl^2 + H^2O$$

Carbonate de chaux. — Acide chlorhydrique. — Gaz carbonique. — Chlorure de calcium.

Composition. — 1° Si l'on fait brûler du charbon dans l'oxygène, celui-ci se convertit en gaz carbonique sans changer de volume. 2 volumes de gaz carbonique renferment donc 2 volumes d'oxygène. On admet que ces 2 volumes d'oxygène qui représentent 2 atomes sont combinés avec 1 atome de carbone, et l'on exprime, en conséquence, la composition d'une molécule de gaz carbonique par la formule :



$$CO^2 = 2 \text{ vol.}$$

2° Pour déterminer la composition centésimale de l'acide carbonique, MM. Dumas et Stas en ont fait la synthèse, en brûlant un poids connu de diamant dans l'oxygène et en pesant avec soin tout l'acide carbonique produit. Retranchant du poids de l'acide carbonique le poids du diamant, ils ont trouvé, par différence, le poids de l'oxygène. L'appareil qu'ils ont employé est représenté figure 83.

L'augmentation de poids des tubes G indique la proportion d'acide carbonique formé.

MM. Dumas et Stas ont trouvé ainsi que 100 parties de gaz carbonique renfermaient :

Carbone..	27,27
Oxygène..	72,73
	100,00

rapports centésimaux qu'on exprime plus simplement par les nombres :

Carbone.	12
Oxygène.	32
	44

12 étant le poids de 1 atome de carbone, et 32 le poids de 2 atomes d'oxygène.

Propriétés physiques. — Le gaz carbonique est incolore; il est doué d'une odeur faible, légèrement piquante. Un litre de ce gaz pèse 1gr,966 à 0° et sous la pression de 760 millimètres.

Il n'est point permanent. M. Faraday l'a liquéfié en le refroidissant à 0° et en le comprimant à 36 atmosphères. L'appareil qui

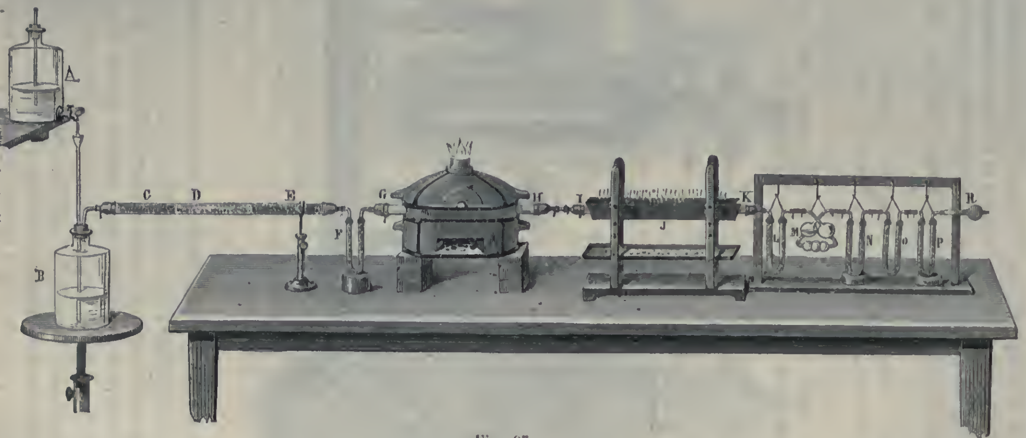


Fig. 83.

B. Flacon rempli d'oxygène : on en déplace ce gaz en y faisant couler l'eau du flacon A. — C. Tube rempli de ponce sulfurique propre à dessécher l'oxygène. — D. Fourneau à réverbère : on y chauffe au rouge un tube de porcelaine dans lequel on a placé du diamant ou du graphite pur. — E. Grille à analyse : on y chauffe au rouge un tube rempli d'oxyde de cuivre; celui-ci sert à convertir en acide carbonique les traces d'oxyde de carbone qui ont pu se former par la combustion incomplète du diamant. — F. Tubes remplis de potasse caustique propre à absorber l'acide carbonique. — G. Tubes remplis de ponce sulfurique servant à retenir l'humidité qu'entraînerait l'excès de gaz oxygène en sortant de l'appareil

sert aujourd'hui à liquéfier le gaz carbonique est représenté figure 84. Il se compose de deux réservoirs A et B, mis en communication à l'aide d'un tube métallique T, muni d'un robinet. Ces réservoirs offrent une grande solidité; ils sont en fonte épaisse

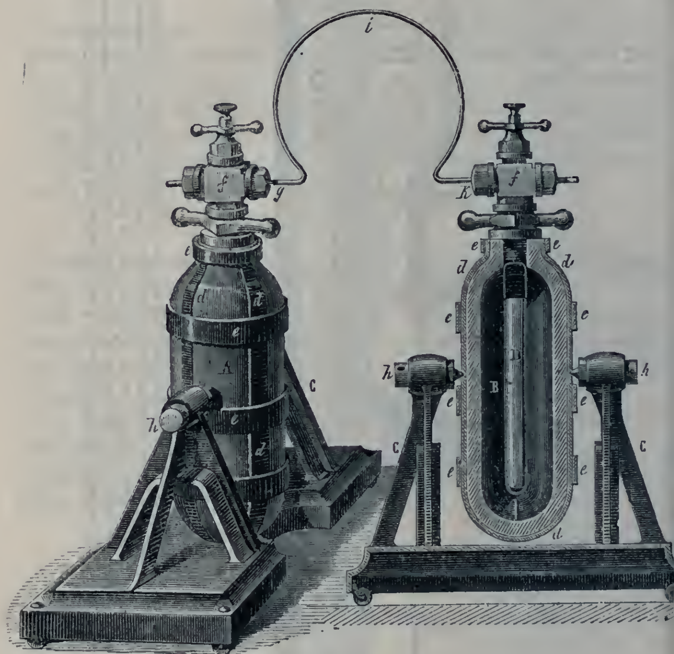


Fig. 84.

qu'embrassent des cercles de fer forgé. On les a aussi composés de diverses enveloppes, savoir : d'un cylindre de plomb emboîté dans une enveloppe de cuivre rouge, maintenue elle-même par des cercles de fer forgé. Le deux réservoirs sont mobiles autour d'un axe horizontal; l'un d'eux, B, est le générateur. On y introduit 1,800 grammes de bicarbonate de soude, puis un cylindre de cuivre D renfermant 1,000 grammes d'acide sulfurique ordinaire. On ferme ensuite le cylindre à l'aide d'un fort bouchon métallique à vis, puis

on imprime à l'appareil quelques mouvements de bascule, de manière à faire couler peu à peu l'acide sulfurique sur le bicarbonate. Il se dégage alors du gaz carbonique, qui se liquéfie sous l'effort de sa propre pression, en s'accumulant dans l'appareil. Par l'effet de cette action chimique, la température s'y élève à 30 ou 40°, et, si l'on établit à ce moment la communication entre les deux réservoir, l'acide carbonique liquéfié distillera rapidement dans le récipient, dont la température et de 15° environ.

On répète plusieurs fois l'opération qui vient d'être décrite, de manière à accumuler dans le récipient 1 à 2 kilogrammes d'acide carbonique liquide; un tube plonge au fond de celui-ci. En ouvrant le robinet qui bouche l'extrémité supérieure de ce tube, on fait jaillir avec force un jet d'acide carbonique liquide; on le reçoit tangentiellement dans une boite métallique AA' (*fig.* 85), à parois très-minces. Là, une portion du liquide se solidifie, grâce à l'abaisssement énorme de température que produit le changement d'état d'une autre portion, qui reprend la forme gazeuse. On recueille dans le recipient une masse floconneuse d'un blanc éclatant, possédant l'apparence de la neige; c'est l'anhydride carbonique solide. Ce corps est mauvais conducteur de la chaleur. On peut l'exposer à l'air pendant quelques instants sans qu'il disparaisse. En reprenant la forme gazeuse, il produit un grand froid. Si on le délaye dans l'éther, ce mélange, moins poreux et meilleur conducteur de la chaleur, peut produire un abaissement de température qu'on évalue à — 90°. Versé sur du mercure, il peut en solidifier de grandes masses.

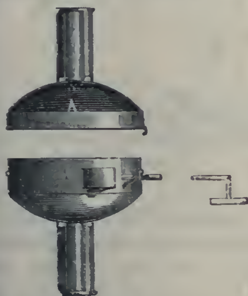


Fig. 85.

Récemment, MM. Drion et Loir sont parvenus à recueillir et à maintenir l'acide carbonique à l'état liquide. Il est incolore, mobile, d'une densité de 0,72 à + 27°, et de 0,98 à — 8°. Cette différence considérable entre les densités est due à la dilatation énorme qu'éprouve l'anhydride liquide entre ces limites de température. En effet, 10 volumes d'anhydride carbonique liquide à 0° occupent, 30°, 14 volumes. Le coefficient de dilatation de ce liquide est donc supérieur à celui des gaz.

Le gaz carbonique est incombustible et éteint les corps en combustion.

Expérience. Voici une bougie qui brûle au fond d'un bocal; j'y verse du gaz carbonique en inclinant au-dessus du vase une éprouvette remplie de ce gaz. Il tombe sur la bougie, comme ferait un liquide, et l'éteint (*fig.* 86).

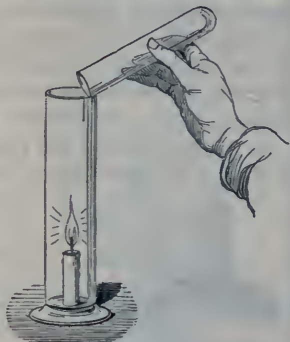


Fig. 86

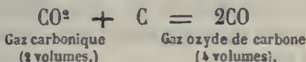
De l'eau de chaux que l'on verse dans un vase rempli de gaz carbonique se trouble par suite de la formation d'un carbonate insoluble.

Ces expériences permettent de distinguer le gaz carbonique du gaz oxyde de carbone.

Voici d'autres faits qui n'offrent pas moins d'importance. Le gaz carbonique se dissout dans son propre volume d'eau à 15°, sous la pression normale. Si la pression augmente, la solubilité augmente dans les mêmes proportions. Ainsi, sous la pression de 10 atmosphères, 1 litre d'eau dissoudra 10 litres de gaz carbonique, pris à la pression normale; mais il est à remarquer que, sous la pression de 10 atmosphère, ces 10 litres se réduiront à 1 litre. Ainsi, 1 litre d'eau qui dissout 1 litre de gaz carbonique à la pression normale, dissout aussi 1 litre de gaz carbonique comprime à 10 atmosphères, et l'on peut dire que l'eau dissout toujours son propre volume de gaz carbonique, quelle que soit la pression à laquelle il est soumis. Rappelons que l'eau saturée d'acide carbonique à forte pression laisse dégager une partie du gaz, lorsque la pression vient à diminuer. Tout le monde connaît l'usage que l'on fait de cette eau, que l'on fabrique en grandes quantités et que l'on consomme sous le nom d'eau gazeuse ou d'eau de Seltz artificielle.

Cette solution de gaz carbonique exerce sur certaines substances une action dissolvante plus énergique que ne fait l'eau pure. Elle dissout le carbonate de chaux en formant du bicarbonate soluble; elle est même capable de dissoudre le phosphate de chaux, en le transformant en phosphate acide qui est soluble.

Le gaz carbonique est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. S'il est indécomposable par la chaleur seule, nous pouvons le décomposer, le réduire, en le mettant en contact à une haute température avec des corps très-avides d'oxygène, tels que l'hydrogène ou le charbon. Avec ce dernier corps, la réduction s'accomplit facilement au rouge et donne lieu à la formation d'oxyde de carbone, dont le volume est double de celui du gaz carbonique employé.



$$CO^2 + C = 2CO$$

Gaz carbonique (2 volumes.) — Gaz oxyde de carbone (4 volumes).

SULFURE DE CARBONE.



$$CS^2$$

On prépare ce corps en faisant passer du soufre en vapeur sur du charbon incandescent. Dans les arts, l'opération s'exécute dans des vases cylindriques en fonte, remplis de charbon, chauffés au rouge et où l'on introduit du soufre.

Le sulfure de carbone est un liquide incolore très-mobile, très-réfringent. Il est doué d'une odeur forte et fétide. Sa densité à 15° est égale à 1,271. Il bout à 46°. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue, en donnant du gaz sulfureux et du gaz carbonique.



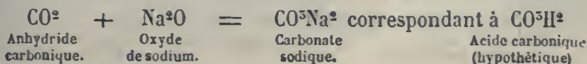
$$CS^2 + 3O^2 = 2SO^2 + CO^2$$

Mêlée à l'oxygène, sa vapeur produit une forte détonation, à l'approche d'un corps enflammé.

On voit que le sulfure de carbone répond, dans sa composition, à l'anhydride carbonique.

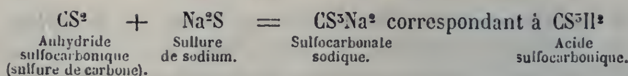
CO^2, anhydride carbonique.
CS^2, sulfide carbonique.

Il se rapproche aussi de ce dernier corps par ses fonctions chimiques. Si l'anhydride carbonique peut se fixer sur les oxydes métalliques pour former des carbonates, le sulfure de carbone peut s'unir aux sulfures métalliques pour former des sulfocarbonates.



$$CO^2 + Na^2O = CO^3Na^2 \text{ correspondant à } CO^3H^2$$

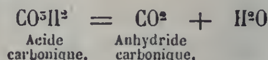
Anhydride carbonique. — Oxyde de sodium. — Carbonate sodique. — Acide carbonique (hypothétique)



$$CS^2 + Na^2S = CS^3Na^2 \text{ correspondant à } CS^3H^2$$

Anhydride sulfocarbonique (sulfure de carbone). — Sulfure de sodium. — Sulfocarbonate sodique. — Acide sulfocarbonique.

Le carbonate et le sulfocarbonate sodiques possèdent la même constitution. Sous l'influence des acides énergiques ils devraient donner des produits analogues, l'un l'acide carbonique CO^3H^2, l'autre l'acide sulfocarbonique CS^3H^2. Ce dernier se forme, en effet, dans ces circonstances, mais l'acide carbonique, hydraté ou normal, s'il existe, ne possède aucune stabilité, et se dédouble en anhydride carbonique et en eau.



$$CO^3H^2 = CO^2 + H^2O$$

Acide carbonique. — Anhydride carbonique.

Le sulfure de carbone est employé dans les arts, pour la fabrication du caoutchouc vulcanisé. On s'en sert aussi comme dissolvant du caoutchouc, dans la fabrication des étoffes rendues imperméables par le dépôt d'une couche mince de cette substance. On l'a même employé comme dissolvant des corps gras.

OXYSULFURE DE CARBONE.

CSO

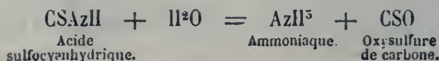
Densité rapportée à l'air.	2,1046
Densité rapportée à l'hydrogène.	30,4

Découvert par M. de Than en 1867.

Ce corps est l'intermédiaire entre l'anhydride carbonique et le sulfure de carbone.

COO anhydride carbonique.
CSO oxysulfure de carbone.
CSS sulfure de carbone.

Préparation. — On le prépare en décomposant par l'acide sulfurique étendu le sulfocyanure de potassium. Il se forme du sulfate de potassium et de l'acide sulfocyanhydrique qui, en présence d'un excès d'acide sulfurique et de l'eau, se dédouble en ammoniaque et en gaz oxysulfure de carbone, que l'on recueille sur le mercure; l'ammoniaque demeure unie à l'acide sulfurique sous forme de sulfate.



$$CSAzH + H^2O = AzH^3 + CSO$$

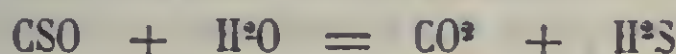
Acide sulfocyanhydrique. — Ammoniaque. — Oxysulfure de carbone.

Propriétés. — L'oxysulfure de carbone est un gaz incolore, doué d'une odeur assez semblable à celle du sulfure de carbone, mais rappelant aussi celle de l'hydrogène sulfuré.

Au contact d'un corps incandescent, même d'une allumette présentant un point rouge, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue, en donnant lieu à un dépôt de soufre, si l'accès de l'air est insuffisant. Mêlé avec 1 fois 1/2 son volume d'oxygène, il détone à l'approche d'une bougie.

2 vol. d'oxysulfure de carbone.	=	CSO mêlés à
3 vol. d'oxygène.	=	O^3 donnent
2 vol. de gaz carbonique.	=	CO^2 et
2 vol. de gaz sulfureux.	=	SO^2

L'eau absorbe environ son volume de gaz oxysulfure de carbone. Cette solution se décompose au bout de quelques heures, avec formation d'acides sulfhydrique et carbonique.



$$CSO + H^2O = CO^2 + H^2S$$

L'oxysulfure de carbone est absorbé complétement, mais plus lentement que le gaz carbonique par les alcalis : en vertu d'une réaction semblable à la précédente, il se forme un sulfure et un carbonate.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Ces combinaisons sont nombreuses et importantes. Le charbon s'unit en effet à l'hydrogène en diverses proportions, et les atomes de charbon et d'hydrogène peuvent s'accumuler, dans ces composés, en nombre considérable. On nomme ces combinaisons hydrogènes carbonés ou carbures d'hydrogène. Le gaz hydrogène protocarboné, ou gaz des marais, ne renferme qu'un seul atome de carbone uni à 4 atomes d'hydrogène. Sa molécule est donc représentée par la formule CH^4. Dans le gaz oléfiant ou éthylène, 2 atomes de carbone viennent s'unir à 4 atomes d'hydrogène. Dans ce liquide volatil qu'on nomme benzine et qu'on retire aujourd'hui en si grande quantité du goudron de houille, 6 atomes de carbone sont unis à 6 atomes d'hydrogène. Enfin, l'essence de térébenthine, que tout le monde connait, renferme dans sa molécule 10 atomes de carbone et 16 atomes d'hydrogène

Ainsi nous avons :

CH^4 gaz des marais,
C^2H^4 gaz oléfiant ou éthylène.
C^6H^6 benzine.
$C^{10}H^{16}$ essence de térébenthine, etc., etc.

Ces exemples, que l'on pourrait multiplier considérablement, prouvent donc : 1° que les atomes de carbone s'unissent en diverses proportions aux atomes d'hydrogène pour constituer les molécules des carbures d'hydrogène ; 2° qu'ils s'y accumulent en nombre plus ou moins considérable, pour former des molécules de plus en plus complexes, c'est-à-dire renfermant un nombre croissant d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Tous ces corps doivent être rangés au nombre des composés organiques. De fait, ces derniers ne sont autres que les combinaisons du charbon et l'on ne devrait pas en séparer l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, qu'on peut considérer à bon droit comme les composés organiques les plus simples. Si donc on voulait s'astreindre à une méthode rigoureuse, on serait amené à faire suivre la description des composés oxygénés du carbone de celle de toutes les autres combinaisons de cet élément, c'est-à-dire de tous les composés organiques. Mais, pour l'étude, il est avantageux de traiter séparément de ces derniers corps. Nous nous conformons à cet usage, nous bornant, pour le moment, à appeler l'attention sur une propriété générale des composés de carbone et d'hydrogène que nous venons de mentionner.

Quelques expériences très-simples vont la mettre en lumière.

1° J'approche une bougie allumée d'une éprouvette qui est remplie de ce gaz qui se dégage de la vase des marais et qu'on nomme, pour cette raison, gaz des marais. Il prend feu et brûle avec une flamme assez éclairante.

2° Si je fais la même expérience avec le gaz éthylène qui renferme pour la même proportion d'hydrogène, deux fois plus de charbon, je vois briller une flamme lumineuse.

3° Enfin, tout le monde sait que la benzine et l'essence de térébenthine prennent feu à l'approche d'un corps en combustion et brûlent avec une flamme éclairante ; mais on peut constater, en même temps, que cette flamme répand quelques fumées noires : elle est fuligineuse, comme on dit.

Les hydrogènes carbonés sont donc inflammables; et comment ne le seraient-ils pas, puisqu'ils renferment deux éléments combustibles, le charbon et l'hydrogène. Les produits de la combustion sont l'eau et le gaz carbonique, et nous pouvons constater la formation de ce dernier gaz en agitant le contenu des éprouvettes, où s'est opérée la combustion, avec de l'eau de chaux. Celle-ci est troublée.

Cette combustion est plus ou moins complète; lorsque le gaz ou la vapeur qui brûle renferme beaucoup d'éléments combustibles, l'oxygène de l'air n'arrive pas en quantité suffisante pour les brûler, c'est-à-dire les oxyder entièrement. Dans ces conditions, c'est l'hydrogène qui est brûlé de préférence et le charbon échappe, en partie, à la combustion.

Une flamme est donc un gaz ou une vapeur en combustion. Cette combustion est une oxydation, et c'est l'oxygène de l'air qui en est l'agent. Pour qu'elle s'effectue il est généralement nécessaire que le gaz combustible soit porté à une température élevée. Mais une fois commencée, elle continue d'elle-même, par la raison que la chaleur dégagée par l'oxydation est suffisante pour faire durer le phénomène. Mais refroidissez brusquement une flamme, vous mettrez fin à la combustion. C'est ce qu'on fait journellement en soufflant une bougie.



Fig. 87.

Je puis refroidir une flamme en l'écrasant avec une toile métallique. Les gaz incandescents ne peuvent traverser les mailles du tissu sans se refroidir au contact du métal bon conducteur. Dès lors la combustion cesse au-dessus de la toile métallique (*fig.* 87).

Expérience. Un jet de gaz de l'éclairage s'échappe par un bec. Je le coupe en deux par une toile métallique. Je mets le feu à la partie du gaz qui a traversé la toile. Le voilà qui brûle au-dessus de celle-ci et la combustion ne se propage pas à la partie inférieure, au travers de la toile métallique; celle-ci sépare comme un écran le jet de gaz en deux parties, l'une inférieure, froide et invisible l'autre supérieure, enflammée et lumineuse.

H. Davy a fait l'application la plus heureuse de ces faits à la construction de la lampe des mineurs ou lampe de sûreté. C'est une lampe ordinaire, entourée d'un cylindre en toile métallique (*fig.* 88).

Elle projette moins de clarté qu'une lampe non protégée par une enveloppe, mais elle prévient les explosions du feu grisou. En effet, lorsqu'un mélange détonant se forme dans une galerie, le gaz pénètre bien dans l'intérieur de la lampe, s'y enflamme, mais la flamme ne peut franchir l'enveloppe qui la refroidit.

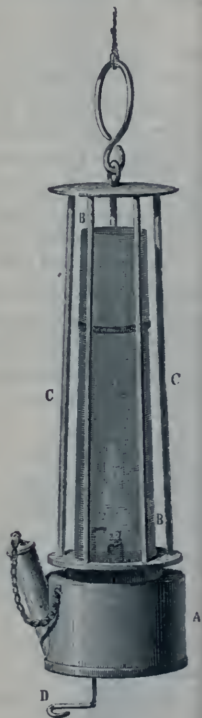


Fig. 88.

L'oxydation des éléments combustibles étant la source de la chaleur, il est clair que les différentes parties d'une flamme ne sauraient être uniformément chaudes, car l'oxygène de l'air ambiant ne peut pas les atteindre également. Les parties périphériques d'une flamme sont les plus chaudes; elles sont enveloppées par l'air, elles sont le siége de la combustion. De là, la chaleur rayonne, non-seulement au dehors, mais aussi à l'intérieur de la flamme, et produit des phénomènes dignes d'intérêt.

A cet égard, il est intéressant d'analyser la flamme, c'est-à-dire de la considérer dans les diverses parties qui la composent. Prenons pour exemple la flamme d'une bougie. Nous constatons facilement qu'elle présente trois couches distinctes, savoir (*fig.* 89) :

1° Une partie centrale, sombre, *a*, qui entoure la mèche. C'est ce qu'on nomme le cône obscure de la flamme; la température y est peu élevée.

2° Une partie lumineuse *bb'*, qui enveloppe la partie sombre. C'est le siége de la lumière.

3° Une enveloppe extérieure, mince, *cc'*, peu colorée, jaune vers le sommet en *c*, bleuâtre vers la base en *dd*. C'est le siége de la chaleur.

Il est facile de se rendre compte de ces divers phénomènes. La bougie fond par la chaleur de la flamme, et le liquide attiré dans la mèche par la capillarité arrive au sommet incandescent. Là il se décompose en donnant des gaz et des vapeurs riches en carbone et en hydrogène, et qui s'élèvent autour de la mèche, formant un cône irrégulier. Les produits gazeux qui le constituent n'offrent point la même composition partout. Ils ont été séparés et analysés par M. H. Sainte-Claire Deville, à l'aide de procédés fort ingénieux.



Fig. 89.

Le cône obscur est formé par les produits gazeux qui tiennent du charbon très-divisé en suspension et qui ne sont point arrivés à l'incandescence.

Ils s'échauffent en arrivant dans les parties plus centrales de la flamme. Là le charbon, formé par la décomposition des gaz riches en carbone, est porté à une vive incandescence, mais il ne brûle complétement que lorsqu'il arrive dans l'enveloppe extérieure, où l'oxygène est en excès. Une expérience très-simple nous montrera que la partie la plus lumineuse de la flamme tient en suspension du carbone très-divisé et incandescent. Écrasons-la avec une soucoupe de porcelaine : le charbon s'attachera à cette dernière sous forme de suie.

C'est précisément ce carbone solide et incandescent qui donne de l'éclat à la flamme. La flamme de l'hydrogène, qui ne renferme que des produits gazeux, est pâle. Dans l'expérience de la lumière de Drummond, elle répand une vive clarté, parce qu'un corps solide, la chaux, s'y trouve porté à une vive incandescence. Lorsque le charbon ainsi suspendu dans une flamme est en excès, par rapport à l'oxygène, il est incomplétement brûlé et est entraîné dans l'air. On dit alors que la flamme fume.

A la base du cône, on rencontre de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène protocarboné, premiers produits de la décomposition de la bougie. Ils brûlent au contact de l'air en *dd*, avec une flamme bleuâtre.

D'après des expériences récentes, la densité des gaz qui brûlent n'est pas sans influence sur l'éclat de la flamme. Celle de l'hydrogène s'illumine lorsqu'on fait brûler ce gaz fortement comprimé, (Frankland.)

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES MÉTALLOÏDES. THÉORIE DE L'ATOMICITÉ.

Après avoir terminé l'étude des corps qu'on désigne sous le nom de métalloïdes, déduisons des faits acquis quelques conséquences générales. Ce temps d'arrêt nous permettra à la fois de dominer le champ que nous venons de parcourir et de poser des jalons pour la route qui nous reste à suivre.

Les corps simples que nous avons étudiés ne sont point semblables quant à leur aptitude à entrer en combinaison et quant à la forme générale de leurs composés. A cet égard, nous avons constaté entre eux des analogies et des différences qui sont devenues la base d'une classification rationnelle. A l'exemple de M. Dumas, nous les avons distribués en familles ou groupes, réunissant dans le même groupe ceux qui se rapprochent par leurs fonctions chimiques. Cette raison nous a porté à séparer le bore du silicium et du carbone, ces corps étant dissemblables, en ce qui concerne la composition de leurs combinaisons. Les groupes ainsi formés sont les suivants :

HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	BORE	SILICIUM
—	SOUFRE	PHOSPHORE		CARBONE
FLUOR	SÉLÉNIUM	ARSENIC		
CHLORE	TELLURE	ANTIMOINE		
BROME				
IODE				

Pour nous rendre compte des fonctions chimiques de tous ces corps, c'est-à-dire du rôle qu'ils jouent dans les combinaisons, considérons, en premier lieu, leurs composés hydrogénés. Nous avons les séries suivantes :

HH Hydrogène.	H^2O Eau.	H^3Az Ammoniaque.	H^4C Hydrogène protocarboné.
HCl Acide chlorhydrique.	H^2S Hydrogène sulfuré.	H^3Ph Hydrogène phosphoré.	
HBr Acide bromhydrique.	H^2Se Hydrogène sélénié.	H^3As Hydrogène arsénié.	H^4Si Hydrogène silicié.
HI Acide iodhydrique.	H^2Te Hydrogène tellurié.	H^3Sb Hydrogène antimonié.	
HFl Acide fluorhydrique.			

On voit que les groupes précédemment établis sont caractérisés par la composition des combinaisons hydrogénées. Tandis que les corps du premier groupe s'unissent à l'hydrogène atome par atome, ceux du second groupe prennent deux atomes d'hydrogène, ceux du troisième en prennent trois, ceux du quatrième en prennent quatre pour former des combinaisons hydrogénées. Nous en tirons cette conséquence que les atomes de ces métalloïdes sont loin d'être équivalents en ce qui concerne leur puissance de combinaison pour l'hydrogène.

Les atomes du chlore, du brome, de l'iode, s'équivalent entre eux, sous ce rapport, car chacun d'eux s'unit à 1 atome d'hydrogène.

Les atomes de l'oxygène, du soufre, etc., s'équivalent entre eux, car chacun d'eux se combine avec deux atomes d'hydrogène.

Les atomes de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, s'équivalent entre eux, car chacun d'eux s'unit à trois atomes d'hydrogène.

Enfin les atomes du silicium et du carbone s'équivalent entre eux, car chacun d'eux peut s'unir à quatre atomes d'hydrogène.

Mais il est évident, d'un autre côté, que les atomes du chlore, de l'oxygène, de l'azote, du carbone, ne sont pas équivalents entre eux, en ce qui concerne leur pouvoir de combinaison pour l'hydrogène, puisqu'ils s'unissent à un nombre différent d'atomes de ce corps. A cet égard on peut dire que

1 atome de chlore	équivaut à	1 atome	d'hydrogène,
1 atome d'oxygène	—	2 atomes	—
1 atome d'azote	—	3 atomes	—
1 atome de carbone	—	4 atomes	—

On le voit, la capacité de combinaison qui réside dans les atomes de ces corps simples et qui fait qu'ils attirent les atomes d'hydrogène, est évidemment inégale. Abstraction faite de son intensité, cette force s'exerce à des degrés divers, car elle parvient à annexer à 1 atome de chlore, d'oxygène, d'azote, de carbone, 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène.

Ce nombre d'atomes d'hydrogène mesure le degré de cette force qui réside dans les atomes, de cette capacité de combinaison qu'ils exercent les uns à l'égard des autres. Nous dirons donc, résumant ce qui précède, que

Les atomes du chlore sont *monoatomiques* ou *univalents*.
Les atomes de l'oxygène . . . *diatomiques* ou *bivalents*
Les atomes de l'azote . . . *triatomiques* ou *trivalents*.
Les atomes de carbone . . . *tétratomiques* ou *quadrivalents*.

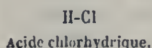
et nous nommons *atomicité* la capacité de combinaison des atomes, qui se manifeste d'une manière si différente suivant la nature de ces atomes. L'atomicité est donc la *valence* des atomes : elle est simple ou multiple, et si nous la considérons dans son premier degré, nous dirons que les atomes de chlore et les atomes d'hydrogène sont ainsi faits qu'un seul atome de l'un attire un seul atome de l'autre. Par le fait de leur combinaison ils échangent en quelque sorte une unité de saturation et dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène deux de ces forces se neutralisent, deux unités de saturation ou valences sont échangées : les atomes de chlore et d'hydrogène sont univalents.

Plus complexe est la force qui réside dans un atome d'oxygène. Elle est capable d'attirer deux atomes d'hydrogène. Elle représente le second degré de la capacité de combinaison et nous pouvons dire que dans chaque atome d'oxygène résident deux atomicités, qui sont satisfaites et échangées lorsque cet atome attire deux atomes d'hydrogène. Par le fait de cette combinaison, il y a donc échange de 4 atomicités ou valences.

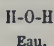
Poursuivant ce raisonnement, nous dirons qu'une triple capacité de combinaison réside dans un atome d'azote lorsque cet atome attire 3 atomes d'hydrogène, et que, dans cette combinaison, 6 atomicités sont échangées.

Enfin que le carbone tétratomique est pourvu de 4 atomicités qui sont échangées contre les 4 atomicités qui résident dans 4 atomes d'hydrogène.

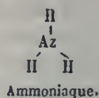
Si nous représentons par un trait d'union cette neutralisation réciproque ou cet échange de deux unités de saturation, nous aurons les formules suivantes :



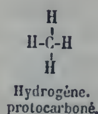
Acide chlorhydrique.



Eau.



Ammoniaque.



Hydrogène protocarboné.

On voit que, dans les formules de l'eau, de l'ammoniaque, de l'hydrogène protocarboné, les éléments polyatomiques, oxygène, azote, carbone, constituent en quelque sorte le noyau autour duquel les autres atomes se groupent avec symétrie.

Un grand nombre d'autres corps possèdent la même constitution

que les précédents. Il est évident, en effet, *que dans ceux-ci nous pouvons substituer à un élément donné un autre élément de même valence*, sans troubler l'équilibre des atomicités.

De fait, si nous supposons le chlore, l'oxygène, l'azote, le carbone, remplacés par des éléments de même valence, nous aurons les séries des composés hydrogénés que nous avons considérées page 238. Tous les corps qui font partie de la même série appartiennent au *même type*. Ils renferment le même nombre d'éléments échangeant un égal nombre de valences.

Conformément au principe de substitution énoncé plus haut, il est évident que dans les composés hydrogénés dont il s'agit, nous pouvons supposer l'hydrogène remplacé par un autre élément monoatomique, sans que les composés ainsi formés cessent d'appartenir aux types primitifs.

A ce point de vue, un grand nombre de corps possèdent la même constitution, la même structure moléculaire que l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammoniaque, l'hydrogène protocarboné. Tels sont ceux dont les noms sont inscrits au tableau suivant, dans la même colonne verticale.

TYPE HCl	TYPE H^2O	TYPE H^3Az	TYPE CH^4
Cl-Cl Chlore libre.	H-O-H Eau.	K | Az / \\ H H Amidure de potassium.	Cl | Cl-C-Cl | Cl Tétrachlorure de carbone.
K-Cl Chlorure de potassium.	Cl-O-Cl Anhydride hypochloreux.	Cl | Ph / \\ Cl Cl Trichlorure de phosphore.	Cl | Cl-Si-Cl | Cl Chlorure de silicium.
K-I Iodure de potassium.	H-O-K Hydrate de potassium	Cl | Sb / \\ Cl Cl Trichlorure d'antimoine.	H | H-Si-H | H Hydrogène silicié.
Ag-I Iodure d'argent.	Ag-O-Ag Oxyde d'argent		

Tous ces corps appartiennent aux types HCl, H^2O, H^3Az, H^4C dont les trois premiers ont été établis par Gerhardt et qui ont leur raison d'être dans l'atomicité des corps simples, c'est-à-dire dans la *valence* de leurs atomes mesurée, dans les cas présents, par le nombre des atomes d'hydrogène qui y sont combinés.

Un atome d'oxygène vaut deux atomes d'hydrogène ou 2 atomes de chlore. Aussi pouvons-nous remplacer, dans les combinaisons précédentes, 2 atomes de chlore par un atome d'oxygène sans que l'équilibre des atomicités soit troublé. Ainsi aux chlorures $SiCl^4$, CCl^4 correspondent les oxydes SiO^2, CO^2 qui appartiennent au même type. Les 4 valences qui résident dans un atome de silicium ou dans un atome de carbone sont saturées par les 4 valences qui résident dans 2 atomes d'oxygène.

Les trichlorures de phosphore $PhCl^3$ et d'antimoine $SbCl^3$ inscrits au tableau précédent donnent lieu à une remarque importante : ils ne sont point saturés de chlore et donnent, en absorbant deux atomes de ce corps, les pentachlorures



$PhCl^5$ et $SbCl^5$.

Ainsi, tandis que le phosphore épuise sa puissance de combinaison pour l'hydrogène en fixant 3 atomes de cet élément dans PhH^3, il n'épuise sa capacité de combinaison pour le chlore que lorsqu'il en a fixé 5 atomes : s'il joue, dans l'hydrogène phosphoré ou dans le trichlorure de phosphore, le rôle d'un élément trivalent, il est quintivalent dans le pentachlorure.

Il résulte de ces faits qu'il est souvent difficile de mesurer d'une manière absolue la capacité de combinaison qui réside dans un atome ; car cette capacité varie suivant la nature des éléments sur lesquels elle s'exerce. L'affinité est une force élective. Un élément donné n'attire pas tous les autres avec une égale facilité ; il semble en choisir quelques-uns de préférence, en négliger d'autres. Avec celui-ci il forme une seule combinaison ; avec cet autre, il en donne plusieurs.

L'azote forme avec l'hydrogène une seule combinaison, l'ammoniaque AzH^3, qui ne peut plus fixer de nouveaux atomes d'hydrogène. Saturé d'hydrogène dans l'ammoniaque, il ne manifeste, vis-à-vis de cet élément, que trois valences. Mais présentez à l'ammoniaque un corps autre que l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, par exemple, elle s'y combinera pour former du chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium. Si sa capacité de combinaison est épuisée pour l'hydrogène HH, elle ne l'est point pour l'hydrogène uni au chlore HCl. Ainsi un atome d'azote possède d'autres affinités que celles qu'il manifeste pour l'hydrogène dans l'ammoniaque. Si l'azote est trivalent dans l'ammoniaque, parce qu'il y

est uni à 3 atomes monoatomiques, il se comporte comme un élément quintivalent dans le chlorure d'ammonium.

Nous pouvons exprimer le rôle que jouent les éléments polyatomiques dans les combinaisons par des accents, qui marquent le degré de l'atomicité. On comprend le sens des formules suivantes :

$\overset{''}{O}H^2$	$\overset{'''}{Az}H^3$	$\overset{v}{Az}H^4Cl$	$\overset{'''}{Ph}Cl^3$	$\overset{v}{Ph}Cl^5$	$\overset{iv}{C}O^2$
Eau.	Ammoniaque.	Chlorhydrate d'ammoniaque.	Trichlorure. de phosphore.	Pentachlorure de phosphore.	Acide carbonique.

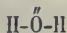
Dans ces combinaisons, nous l'avons fait remarquer plus haut, les éléments polyatomiques forment en quelque sorte le noyau autour duquel d'autres éléments viennent se grouper. C'est là une notion importante, puisqu'elle nous conduit à déterminer la *constitution* des molécules, c'est-à-dire le groupement des atomes dans ces dernières. Seules, les considérations que nous venons de présenter sur le rôle des éléments dans les combinaisons permettent d'aborder cette grande question ; seules, elles conduisent à établir les rapports qui existent entre les atomes dans les combinaisons, à déterminer leurs positions relatives, à dévoiler, en un mot, la *structure moléculaire*.

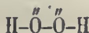
Les développements suivants montreront qu'il en est ainsi.

Reprenons quelques-unes des combinaisons citées plus haut et que nous avons prises pour types.

Dans l'eau, l'oxygène bivalent fixe 2 atomes d'hydrogène. Un atome d'oxygène peut fixer deux éléments univalents quelconques, formant ainsi des combinaisons appartenant au même type que l'eau; mais il ne saurait annexer en même temps un élément univalent et un élément bivalent. En d'autres termes, nous pouvons supposer un atome d'hydrogène de l'eau remplacé par un atome de chlore, de brome, d'iode, de potassium, mais non par un atome d'oxygène, et, si un second atome de ce dernier élément venait à se souder à l'oxygène de l'eau, on voit qu'il resterait une unité de saturation ou valence libre qui pourrait être satisfaite par de l'hydrogène

Il en résulterait du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.


Eau.

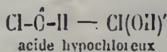

Peroxyde d'hydrogène

Nous en tirons cette conséquence que, dans le peroxyde d'hydro

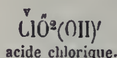
gène, les deux atomes d'oxygène sont en rapport l'un avec l'autre ; en se soudant, ils perdent chacun une valence, les deux autres étant satisfaites par de l'hydrogène.

Des considérations analogues sont applicables aux composés oxygénés du chlore.

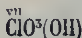
On peut envisager l'acide hypochloreux comme du chlore uni à un groupe OH



Dans ce composé le chlore échange avec l'oxygène du groupe OH une unité de saturation, comme il en échange une avec l'hydrogène dans l'acide chlorhydrique : il est monoatomique ou univalent. Dans l'acide chlorique il est uni à 2 atomes d'oxygène et à un groupe OH. Il échange 4 atomicités avec l'oxygène et une avec ce groupe OH :



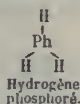
Il manifeste donc 5 atomicités ou valences dans l'acide chlorique. Il en manifeste 7 dans l'acide perchlorique



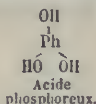
Sans vouloir étendre ces considérations, choisissons un dernier exemple.

Dans l'hydrogène phosphoré, un atome de phosphore est uni à 3 atomes d'hydrogène : il ne manifeste que 3 valences. Ces 3 valences ne sauraient neutraliser celles qui résident dans 3 atomes d'oxygène bivalent, puisque ceux-ci sont en possession de 6 valences. Si donc 3 atomes d'oxygène bivalent étaient unis à un seul atome de phosphore trivalent, il est clair que 3 valences ou unités de saturation demeureraient libres dans les 3 atomes d'oxygène. Dans l'acide phosphoreux PhO^3H^3, ces trois valences sont satisfaites par 3 atomes d'hydrogène. Nous pouvons supposer que dans la molécule de ce composé le phosphore forme le noyau autour duquel viennent se grouper les 3 atomes d'oxygène, chacun de ceux-ci étant rivé, de son côté, à un atome d'hydrogène.

Ce groupement atomique est indiqué dans les formules suivantes :



Hydrogène phosphoré.



Acide phosphoreux.

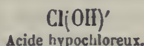
Cet hydrogène, uni à l'oxygène dans tous les acides oxygénés, y joue invariablement le même rôle : il sature une valence demeurée libre dans un atome d'oxygène. Celui-ci par son union à un atome d'hydrogène a perdu une de ses valences, par le fait de cette combinaison; il en conserve une dans le groupe OH, qui représente en quelque sorte de l'eau, moins de l'hydrogène.



$$HOH \; - \; H \; = \; (OH)'$$

On peut nommer ce groupe oxhydryle, et l'on voit qu'il peut jouer le rôle d'un élément univalent. Il peut donc remplacer un élément univalent, tel que l'hydrogène ou le chlore. De fait, il joue un rôle important dans la constitution des acides et, en général des hydrates.

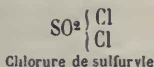
Et si nous reportons notre attention sur les exemples que nous venons de discuter, nous remarquerons que c'est cet oxhydryle, qui, en se fixant sur un élément ou sur un groupe d'éléments acidifiables, les constitue à l'état d'acides. A ce point de vue, l'acide hypochloreux est formé par la fixation de l'oxhydryle sur un atome de chlore.



$$Cl(OH)'$$

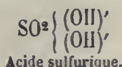
Acide hypochloreux.

L'acide sulfurique est formé par la fixation de deux groupes oxhydryles sur l'anhydride sulfureux et représente en quelque sorte du chlorure de sulfuryle dans lequel les deux atomes de chlore seraient remplacés par deux groupes oxhydryles.



$$SO^2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$$

Chlorure de sulfuryle



$$SO^2 \left\{ \begin{matrix} (OH)' \\ (OH)' \end{matrix} \right.$$

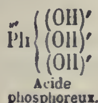
Acide sulfurique.

L'acide phosphoreux est formé par la fixation de 3 groupes oxhydryles sur un atome de phosphore.



$$\overset{'''}{Ph} \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \right.$$

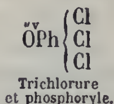
Trichlorure de phosphore

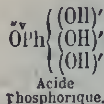


$$\overset{'''}{Ph} \left\{ \begin{matrix} (OH)' \\ (OH)' \\ (OH)' \end{matrix} \right.$$

Acide phosphoreux.

Enfin l'acide phosphorique résulte de la fixation de 3 groupes oxhydryles sur le phosphore déjà uni à de l'oxygène (phosphoryle).


Trichlorure et phosphoryle.


Acide phosphorique.

Tels sont, d'après la théorie de l'atomicité, les rapports qui existent entre les atomes dans quelques acides; telle est, en d'autres termes, la constitution de ces derniers. Nous bornerons là ces considérations. Il serait très-facile de les étendre à d'autres corps; mais les exemples que nous avons choisis suffisent pour montrer quelle importance acquiert la notion de l'atomicité, lorsqu'on l'applique à découvrir et à définir le rôle que joue chaque élément dans un composé donné. En supposant connue la puissance de combinaison du chlore, de l'oxygène, du soufre, du phosphore, nous avons pu suivre ces corps dans leurs combinaisons les plus importantes, nous les avons montrés attirant et groupant autour d'eux d'autres éléments. Nous avons pénétré ainsi la structure atomique des molécules, nous avons élevé en quelque sorte l'édifice moléculaire. Gardons-nous cependant d'envisager les formules précédentes comme représentant réellement les positions des atomes dans l'espace. Leur unique objet est de montrer les points d'attache de l'affinité et par conséquent les rapports mutuels entre les atomes.

MÉTAUX

Les métaux sont des corps simples, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et doués d'un éclat particulier qu'on nomme métallique. Cette définition, on le voit, repose sur des caractères physiques plutôt que sur des propriétés chimiques. Elle est peu satisfaisante, et manque de rigueur, car elle s'applique à des corps que l'on peut à bon droit ranger parmi les métalloïdes. Tel est l'antimoine, que nous avons déjà décrit; tel est le bismuth, qu'on devrait ranger à côté de l'antimoine. De fait, la distinction entre les métaux et les métalloïdes n'est pas assez tranchée pour qu'on puisse marquer sûrement la limite qui sépare ces deux classes de corps simples.

Propriétés physiques des métaux. — Elles sont résumées dans le tableau de la page 245.

Mais il est nécessaire de compléter par quelques développements les indications qu'il nous donne.

Les métaux sont opaques; pourtant leur opacité n'est pas absolue. Interposez entre l'œil et le jour une feuille d'or battu, serrée entre deux lames de verre, elle laissera passer une lumière verte.

Cet or possède un éclat brillant et une couleur d'un jaune fauve. Il peut perdre son éclat, lorsqu'il est réduit en une poussière très-ténue. Mais il suffit de frotter cette poussière avec un corps dur, de l'écraser dans un mortier en agate ou sur le brunissoir pour lui rendre, avec un certain degré de cohésion, son éclat particulier.

Il en est ainsi de tous les métaux. Un très-grand état de division leur fait perdre leur éclat métallique; le frottement sur le brunissoir le leur restitue.

DENSITÉ.	POINTS DE FUSION.	CONDUCTIBILITÉ POUR LA CHALEUR.	CAPACITÉ CALORIFIQUE.	MALLÉABILITÉ AU LAMINOIR.	DUCTILITÉ A LA FILIÈRE.	TÉNACITÉ EXPRIMÉE PAR LE NOMBRE DE KILOGRAMMES NÉCESSAIRES POUR ROMPRE UN FIL DE 2 MILLIM. DE DIAMÈTRE.	DURETÉ.
						kil.	
Platine {fort écroui 23,00	Mercure. . . — 39°	Argent. . 1000	Potassium. . 0,1691	Or.	Or.	Fer. . 249.659	Chrome, raye le verre.
Platine {fondu. . . 21,15	Potassium. . + 62°5	Cuivre. . 736	Fer. 0,1138	Argent.	Argent.	Cuivre . . 137,399	Nickel. . . } Rayés par le verre.
Osmium. 21,4	Sodium. . . . . 95°6	Or. . . . 532	Nickel. 0,1036	Aluminium.	Platine.	Platine. . 124,690	Cobalt. . . }
Or fondu. 19,35	Étain. . . . . . . 229°	Zinc. . . 193	Cobalt. 0,1070	Cuivre.	Aluminium.	Argent. . 85,062	Fer. . . . . }
Mercure {sol. à 42°. 14,40	Bismuth. . . . . 264°	Étain. . . 145	Zinc. 0,0955	Étain.	Fer.	Or. 68,216	Antimoine. }
Mercure {liq. à 0°. 13,59	Plomb. . . . . . 335°	Fer. . . . 119	Cuivre. . . . 0,0951	Platine.	Nickel.	Zinc. . . . 49,790	Zinc . . . . }
Palladium. 11,80	Cadmium. . . . 360°	Plomb. . 85	Palladium. . 0,0593	Plomb.	Cuivre.	Nickel. . . 47,676	
Plomb fondu . . . 11,35	Zinc. . . . . . . 410°	Platine. 84	Cadmium. . . 0,0562	Zinc.	Zinc.	Étain. . . 15,740	Palladium . } Rayés par le carbonate de chaux.
Argent fondu. . . 10,57	Antimoine. . . . 430°	Bismuth 18	Étain. 0,0562	Fer.	Étain.	Plomb. . 9,575	Platine. . . }
Bismuth fondu. . . 9,82	Aluminium,		Argent. . . . 0,0570	Nickel.	Plomb		Cuivre. . . }
Nickel. 8,82	vers. . . . . . 750°		Antimoine. . 0,0508				Or. . . . . . }
Cuivre fondu. . . . 8,79	Argent, vers. . 1000°		Mercure. . . 0,0333				Argent. . . }
Cadmium. 8,60	(rouge vif).		Or. 0,0324				Bismuth . . }
Cobalt fondu. . . 8,79	Cuivre, vers. . 1100°		Platine. . . . 0,0324				Cadmium. . }
Fer {en barres. . . 7,79	Or, vers. . . . . 1250°		Plomb. 0,0314				Étain. . . . }
Fer {fondu. . . . 7,25	Fonte, vers. . . 1250°						
Étain fondu. . . . 7,29	Fer doux, vers. 1500°						Plomb, rayé par l'ongle.
Manganèse. 7,20	(rouge blanc).						
Chrome. 7,01	Nickel et co-						
Zinc fondu. 6,86	balt, vers. . . 1600°						Potassium. } Mous à la temp. ordin.
Antimoine. 6,71	Platine, vers. . 2000°						
Aluminium. 2,56	Iridium, vers. . 2500°						Sodium. . . }
Sodium. 0,970							
Potassium. 0,865							Mercure, liquide à la températ. ordinaire.
Lithium. 0,59							

La couleur jaune fauve n'est pas la couleur propre de l'or : les rayons qu'il renvoie à l'œil y arrivent après avoir subi une seule réflexion. Si on les fait tomber sur de nouvelles surfaces d'or polies, après 10 réflexions successives, le métal se colorera en rouge vif. Dans les mêmes circonstances, le cuivre paraîtra rouge écarlate, le zinc bleu indigo, le fer violet, l'argent jaune pur. (B. Prévost.)

La plupart des métaux peuvent cristalliser. Le bismuth en offre l'exemple le plus remarquable. Qu'on fonde quelques kilogrammes de ce métal purifié et qu'on laisse refroidir lentement la masse liquide : le métal va se solidifier d'abord au contact des parois du vase et à la surface, là où il se refroidit davantage. Si l'on perce, au bout de quelque temps, la croûte qui recouvre le métal encore liquide, et qu'on laisse écouler celui-ci, tout l'intérieur du vase se trouve rempli de magnifiques cristaux, en trémies pyramidales, offrant les teintes irisées les plus vives.

D'autres métaux, tels que le cuivre, le plomb, l'antimoine, l'étain, l'argent, l'or peuvent cristalliser dans certaines circonstances. La nature nous en offre quelques-uns à l'état cristallin.

On nomme *malléables* les métaux susceptibles de s'étendre en lames minces sous le choc du marteau ou sous la pression du laminoir (*fig.* 90). AA sont deux cylindres en acier capables de se mou-

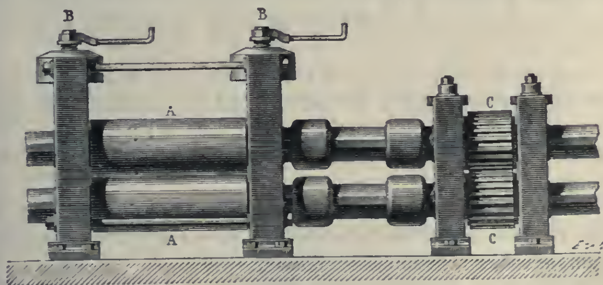


Fig. 90

voir autour de leur axe, en sens inverse l'un de l'autre. Si l'on engage entre eux une plaque de métal d'une certaine épaisseur, ils vont l'entrainer dans leur marche et la lame amincie sortira de l'autre côté avec une épaisseur égale à l'écartement des cylindres. En dimi-

nuant progressivement cet écartement à l'aide des vis BB, on rédui de plus en plus l'épaisseur de la lame.

On qualifie de *ductiles* les métaux qui se laissent tirer en fils L'opération s'exécute dans une machine représentée (*fig.* 91) C'est une plaque d'acier fondu *ff*, enchâssée dans les montant CC, qui sont eux-mêmes solidement fixés sur un banc. La plaqu

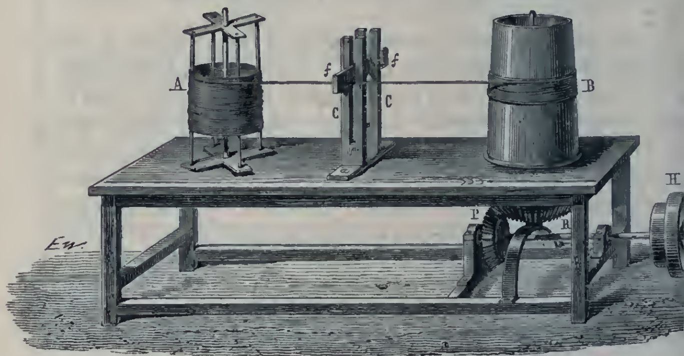


Fig. 91.

ou filière est percée d'une série de trous de plus en plus petits. Au sortir de la filière, le fil, qui se déroule du dévidoir A, vient s'en- rouler autour de la bobine B qui est mise en mouvement par un moteur.

Pour qu'un métal puisse se tirer en fils fins, il faut qu'il offr une certaine résistance à la rupture. C'est ce qui constitue la *téna- cité.* On la mesure en suspendant des poids à l'extrémité de fil métalliques d'un même diamètre. Le fer est le plus tenace de métaux.

Tous les métaux sont fusibles. Quelques-uns sont volatils et peuven être distillés. Parmi ces derniers on remarque le mercure, le potas- sium, le sodium, le zinc, le cadmium.

Propriétés chimiques des métaux. — Les métaux se com- binent entre eux et avec les métalloïdes. L'énergie avec laquelle ce combinaisons s'effectuent est très-variable. En général les métau doués des affinités les plus fortes sont ceux qu'on nomme alcalin parce qu'on les retire des alcalis. Tels sont le potassium et l sodium.

Tous les métaux s'unissent directement au chlore. Les chlorures ainsi formés ne possèdent pas tous la même composition : ils renferment pour un atome de métal un nombre inégal d'atomes de chlore.

Pareille remarque s'applique aux oxydes, aux sulfures formés par l'union de l'oxygène ou du soufre avec les métaux. La puissance de combinaison de ces derniers pour le chlore, l'oxygène, le soufre, etc., est donc loin d'être la même. En d'autres termes, les atomes des métaux peuvent attirer un nombre inégal d'atomes de chlore, d'oxygène, etc. : d'où il suit que la composition atomique des corps ainsi formés est différente. Si l'on compare les métaux, sous ce rapport, on constate entre eux des analogies, ou des différences, qui peuvent devenir la base d'une classification naturelle. On réunit dans un même groupe les métaux qui forment des composés analogues par leur constitution atomique. Ces principes sont ceux qui nous ont guidés naguère dans la classification des métalloïdes. Nous essayerons de les appliquer aux métaux, dès que nous aurons acquis une connaissance générale de leurs composés.

Thenard avait fondé autrefois une classification des métaux, non pas sur leur puissance de combinaison considérée d'une manière générale, mais sur l'énergie variable de leur affinité pour l'oxygène. Il avait mesuré cette affinité :

1° Par la facilité plus ou moins grande avec laquelle les métaux attirent, à diverses températures, l'oxygène libre ;

2° Par la difficulté avec laquelle les oxydes, une fois formés, abandonnent de nouveau leur oxygène ;

3° Par l'énergie plus ou moins grande avec laquelle les métaux décomposent l'eau.

Se fondant sur ces principes, Thenard avait partagé les métaux en 6 classes.

On ne peut nier que cette classification ne présente de grands avantages au point de vue pratique ; mais, d'un autre côté, elle méconnaît, dans un grand nombre de cas, les analogies les mieux constatées. Elle est à la classification naturelle, fondée sur un ensemble de caractères, ce que la méthode de Linné est à la méthode naturelle de Jussieu.

État naturel et extraction des métaux. — La nature nous offre certains métaux libres de toute combinaison. C'est ainsi que l'or, l'argent, le cuivre, le bismuth se rencontrent à l'état natif.

Plus souvent les métaux sont combinés avec l'oxygène, avec le soufre ou avec d'autres métalloïdes. Les sulfures naturels sont nombreux et abondants : ceux d'argent, de cuivre, de mercure, de plomb, de zinc, constituent les minerais les plus ordinaires dont on extrait ces métaux.

Le fer et l'étain se retirent de leurs oxydes, qu'on rencontre dans la nature.

Souvent les métaux sont engagés dans des combinaisons salines. On les trouve à l'état de chlorures, de carbonates, de sulfates, de phosphates, de silicates.

Nous ne pouvons indiquer ici que d'une manière très-générale les méthodes à l'aide desquelles on parvient à extraire les métaux de leurs combinaisons.

S'agit-il de retirer un métal de son oxyde, on réduit celui-ci par le charbon à une haute température.

Si le minerai est un sulfure, on commence par le griller, c'est-à-dire par le chauffer au contact de l'air. L'oxygène de l'air se porte alors et sur le soufre, qui se dégage à l'état de gaz sulfureux, et sur le métal qui reste à l'état d'oxyde ; on réduit ensuite ce dernier par le charbon.

On retire quelquefois les métaux de leurs chlorures, en chauffant ceux-ci avec du sodium, qui s'empare du chlore pour former du chlorure de sodium.

ALLIAGES.

On nomme *alliages* les combinaisons des métaux entre eux, *amalgames* les alliages formés par le mercure. Ces combinaisons dégagent de la chaleur au moment où elles se forment.

Expérience. Je chauffe du mercure dans un creuset et j'y projette un morceau de sodium; celui-ci se dissout instantanément, en faisant entendre un sifflement, indice d'un dégagement de chaleur.

En employant des proportions convenables de mercure et de sodium, on peut obtenir l'alliage en cristaux, qui possèdent une composition définie.

On connaît des combinaisons cristallines de zinc et d'antimoine. La plus intéressante Sb^2Zn^3 renferme 2 atomes d'antimoine pour 3 atomes de zinc.

Le plus souvent, il faut le dire, les alliages n'offrent pas les caractères de composés définis. Les métaux semblent s'allier en toutes proportions, pour former des mélanges plus ou moins homogènes; mais ce n'est là qu'une apparence, et l'on doit admettre, dans un tel mélange, l'existence d'un ou de plusieurs composés définis, qui se sont dissous les uns dans les autres, ou qui restent mêlés à l'excès de l'un des métaux. Tout cela peut former une masse sensiblement homogène, surtout lorsque le mélange fondu a été en quelque sorte surpris par le refroidissement. Mais que ce dernier soit lent, il peut arriver que les composés définis les moins fusibles se séparent du liquide sous forme cristalline, prenant l'avance en quelque sorte sur les composés les plus fusibles qui demeurent encore liquides. Un tel *départ* se fait souvent dans les alliages fondus en grande masse et soumis à un refroidissement lent. On le nomme *liquation*, et l'on conçoit que les alliages ainsi refroidis soient loin de présenter, après leur solidification définitive, une composition homogène.

Réciproquement lorsqu'on réchauffe lentement une masse formée par un mélange de métaux et d'alliages, le plus fusible peut prendre l'état liquide et se séparer avant les autres.

Ajoutons que, dans les arts, on tire parti de cette inégalité des points de fusion des divers composés définis qui peuvent exister dans un alliage.

Les alliages sont toujours plus fusibles que le plus fusible des métaux composants.

On connait un alliage fusible entre 66° et 71°; il est formé de :

Cadmium.	1 à 2 parties.
Étain.	2 parties.
Plomb..	4 parties.
Bismuth..	7 à 8 parties.

C'est l'alliage de Wood. L'alliage fusible de d'Arcet est formé de :

Bismuth..	8 parties.
Plomb.	5 parties.
Étain.	3 parties.

Il fond à 94°,5.

Le tableau suivant donne la composition des principaux alliages.

Monnaie d'or française.	Or	900
	Cuivre.	100
Vaisselle et bijouterie d'or.	Or	750 à 920
	Cuivre.	250 à 80
Monnaie d'argent française (ancienne)	Argent	900
	Cuivre	100
— — — (nouvelle).	Argent	835
	Cuivre.	165
Vaisselle d'argent.	Argent	950
	Cuivre	50
Bijoux d'argent.	Argent	800
	Cuivre	200
Bronze monétaire et des médailles.	Cuivre	95,5 à 95
	Étain.	6 à 4
	Zinc	0,5 à 1
Bronze de canon	Cuivre	100
	Étain.	10
Métal des tamtams et des cymbales.	Cuivre	80
	Étain.	20
Métal des cloches	Cuivre	78
	Étain.	22
Métal des télescopes	Cuivre	67
	Étain.	33
Bronze d'aluminium	Cuivre	90 à 95
	Aluminium	10 à 5
Chrysocale.	Cuivre	90
	Zinc.	10
Laiton.	Cuivre	65
	Zinc.	35
Maillechort	Cuivre	50
	Zinc.	25
	Nickel.	25
Caractères d'imprimerie	Plomb	80
	Antimoine	20
Métal anglais.	Étain	100
	Antimoine.	8
	Bismuth.	1
	Cuivre	4
Vaisselle et robinets d'étain.	Étain.	92
	Plomb	8
Mesures pour les liquides.	Étain.	82
	Plomb.	18
Soudure des plombiers.	Étain.	6
	Plomb	33

OXYDES ET HYDRATES MÉTALLIQUES.

Formation des oxydes. — Les métaux attirent l'oxygène avec une énergie très-inégale. Exposés à l'air, un grand nombre d'entre eux s'oxydent à une température plus ou moins élevée. Il importe de distinguer, à cet égard, l'action de l'air sec de celle de l'air humide.

Seul, le potassium attire l'oxygène sec à la température ordinaire. Tous les autres métaux, à l'exception de l'argent, de l'or, du platine, ne se convertissent en oxydes, au contact de l'air, qu'à une température élevée. Le plomb en fusion attire l'oxygène. Le mercure s'oxyde vers 350°, le cuivre au rouge sombre.

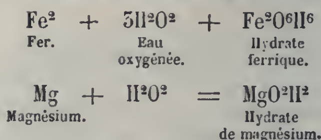
Souvent cette combinaison se fait avec dégagement de chaleur lumineuse. Nous savons que le fer brûle dans l'oxygène, mais qu'il faut préalablement le porter au rouge pour que cette combustion puisse s'effectuer.

Expérience. Voici pourtant du fer qui prend feu, à la température ordinaire, dès qu'il a le contact de l'atmosphère. Chaque parcelle de cette poudre noire que je lance dans l'air devient une vive étincelle; c'est du fer pyrophorique ; nous l'avons obtenu en réduisant l'oxyde de fer par l'hydrogène à une température peu élevée. L'état de division du métal favorise donc l'oxydation.

Tout le monde sait qu'une lame de fer conserve indéfiniment son brillant dans un air sec; mais qu'on dépose sur cette lame une goutte d'eau, ou qu'on l'abandonne dans un endroit humide, la rouille ne tardera pas à apparaître, et cette rouille est un hydrate ferrique. Le métal a donc fixé à la fois de l'oxygène et de l'eau.

On admet que c'est l'oxygène de l'air dissous qui se porte d'abord sur le métal, et que cette fixation d'oxygène est favorisée par la présence de l'acide carbonique. Quoi qu'il en soit, la tache de rouille une fois formée constitue un élément de pile avec le fer lui-même, et le courant galvanique qui en résulte décompose l'eau. L'oxydation marche alors rapidement, l'oxygène de l'eau décomposée se portant sur le métal.

Il est posssible que l'eau oxygénée joue un rôle dans les oxydations. Elle peut se former comme produit secondaire, pendant la décomposition de l'eau, et se fixer directement sur les métaux, de manière à les convertir en hydrates. (Weltzien.)



$$Fe^2 + 3H^2O^2 + Fe^2O^6H^6$$

Fer. — Eau oxygénée. — Hydrate ferrique.

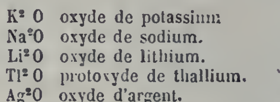
$$Mg + H^2O^2 = MgO^2H^2$$

Magnésium. — Hydrate de magnésium.

Remarquons, en effet, que l'oxydation des métaux à l'air humide donne toujours lieu à la formation d'hydrates métalliques et non d'oxydes.

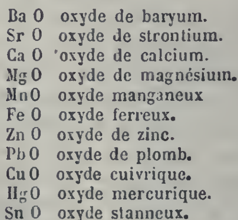
Composition des oxydes; leur classification. — Nous avons fait remarquer plus haut que les métaux peuvent fixer un nombre différent d'atomes d'oxygène; nous savons, de plus, qu'un seul et même métal peut former avec l'oxygène divers degrés d'oxydation. Il en résulte que les oxydes présentent, dans leur composition, des différences qui sont d'autant plus importantes qu'elles exercent une influence marquée sur les propriétés.

1° Certains oxydes présentent la composition atomique de l'eau. 2 atomes de métal peuvent fixer 1 atome d'oxygène, comme font 2 atomes d'hydrogène. On a, en effet,



K^2O oxyde de potassium
Na^2O oxyde de sodium.
Li^2O oxyde de lithium.
Tl^2O protoxyde de thallium.
Ag^2O oxyde d'argent.

2° 1 atome de métal peut fixer 1 atome d'oxygène; il en résulte des oxydes de la forme MO. Tels sont :



BaO oxyde de baryum.
SrO oxyde de strontium.
CaO oxyde de calcium.
MgO oxyde de magnésium.
MnO oxyde manganeux
FeO oxyde ferreux.
ZnO oxyde de zinc.
PbO oxyde de plomb.
CuO oxyde cuivrique.
HgO oxyde mercurique.
SnO oxyde stanneux.

Les oxydes à un atome d'oxygène sont, en général, des bases très-énergiques : ils réagissent énergiquement sur les acides, de manière à former des sels. On les nomme quelquefois oxydes basiques.

3° On nomme *sesquioxydes* des oxydes qui renferment 2 atomes de métal et 3 atomes d'oxygène. Tel est l'oxyde d'antimoine, que nous

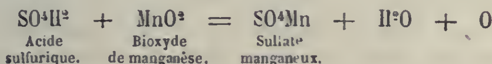
avons déjà étudié ; les oxydes de bismuth, d'or, etc., possèdent une composition analogue.

Sb^2O^3	oxyde d'antimoine.
Bi^2O^3	oxyde de bismuth.
Au^2O^3	oxyde aurique.
Fe^2O^3	oxyde ferrique.
Mn^2O^3	oxyde manganique.
Cr^2O^3	oxyde chromique.
Al^2O^3	oxyde d'aluminium

4° Un grand nombre d'oxydes renferment 2 atomes d'oxygène. Tels sont :

$Ba\,O^2$	bioxyde de baryum.
$Sr\,O^2$	bioxyde de strontium.
$Mn\,O^2$	bioxyde de manganèse.
$Pb\,O^2$	bioxyde de plomb.
$Sn\,O^2$	bioxyde stannique (acide stannique anhydre).

Les quatre premiers bioxydes sont incapables de s'unir aux acides, de manière à former des sels correspondants. M. Dumas les a nommés *oxydes singuliers*. Lorsqu'on chauffe du bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique, il se dégage de l'oxygène et il se forme du sulfate manganeux qui correspond non au bioxyde, mais à l'oxyde manganeux.

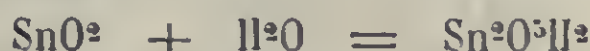


$$SO^4H^2 + MnO^2 = SO^4Mn + H^2O + O$$

Acide sulfurique. Bioxyde de manganèse. Sulfate manganeux.

Dans les mêmes circonstances, les autres oxydes singuliers se comportent comme le bioxyde de manganèse.

Quant au bioxyde stannique, c'est l'anhydride d'un acide métallique, l'acide stannique SnO^3H^2.



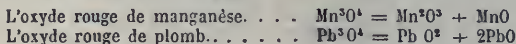
$$SnO^2 + H^2O = Sn^2O^3H^2$$

5° Les oxydes qui renferment 3 atomes d'oxygène possèdent un caractère acide plus prononcé encore que l'anhydride stannique. On connaît un acide manganique anhydre ou anhydride manganique MnO^3. Les acides ferrique et chromique anhydres possèdent même composition.

MnO^3	anhydride manganique.
CrO^3	anhydride chromique.
FeO^3	anhydride ferrique.

Les anhydrides osmique OsO^4 et perruthénique RuO^4, composés très-définis, cristallins et volatils, renferment 4 atomes d'oxygène.

6° Il existe des oxydes plus complexes que les précédents et qu'on peut envisager comme formés par l'union de deux oxydes. On les a nommés *oxydes salins*. Tels sont :


L'oxyde rouge de manganèse. . . . $Mn^3O^4 = Mn^2O^3 + MnO$
L'oxyde rouge de plomb. . . . . . . $Pb^3O^4 = Pb\,O^2 + 2PbO$

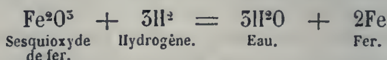
On le voit, le premier renferme 1 molécule d'un sesquioxyde unie à 1 molécule d'un protoxyde, le second, 1 molécule d'un bioxyde unie à 2 molécules d'un protoxyde.

Propriétés chimiques des oxydes. — Parmi les oxydes, les uns sont fixes, c'est-à-dire indécomposables par la chaleur, d'autres perdent leur oxygène en totalité ou en partie. Les oxydes des métaux nobles, tels que l'argent, l'or, le platine, sont réductibles par la chaleur seule, en métal et en oxygène. Nous savons que l'oxyde mercurique se décompose, au rouge sombre, en mercure et en oxygène. Un grand nombre d'oxydes à 2 ou 3 atomes d'oxygène perdent une partie de ce dernier élément lorsqu'on les porte au rouge. Tels sont les bioxydes de manganèse (page 53), de plomb, de baryum.

Parmi les oxydes les plus stables, il faut compter ceux qui ne renferment qu'un atome d'oxygène. Chauffés au contact de l'air, quelques-uns de ces derniers absorbent de l'oxygène pour former des oxydes supérieurs. Tels sont les oxydes manganeux, ferreux, plombique et stanneux.

L'*hydrogène* réduit la plupart des oxydes à une température plus ou moins élevée : il se forme de l'eau et le métal est mis en liberté.

Expérience. Je fais passer un courant de gaz hydrogène sec sur de l'oxyde ferrique (sesquioxyde de fer) que je chauffe dans une ampoule à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Il est réduit et se convertit en une poudre noire qui est du fer très-divisé et *pyrophorique* (page 252). La vapeur d'eau formée en même temps va s'échapper par la pointe effilée de la boule (*fig.* 92).


$$Fe^2O^3 + 3H^2 = 3H^2O + 2Fe$$
Sesquioxyde de fer. — Hydrogène. — Eau. — Fer.

On peut remplacer le sesquioxyde de fer par l'oxyde cuivrique CuO. Si on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il se réduit en cuivre métallique, avec formation d'eau, et cette action est tellement énergique qu'elle donne lieu à une production de chaleur lumineuse.

Le *charbon* réduit la plupart des oxydes avec formation de gaz carbonique ou d'oxyde de carbone. Il est même plus énergique dans

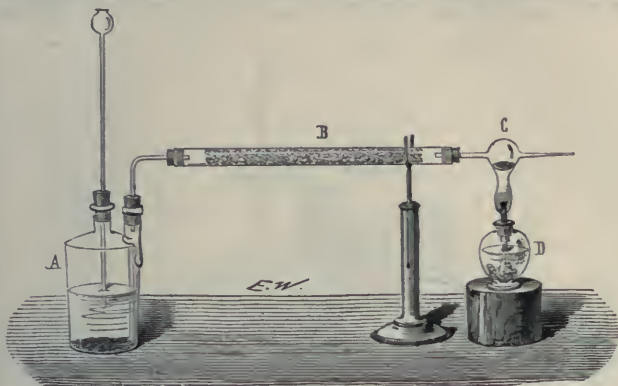
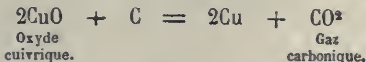


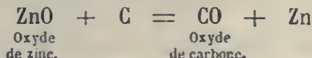
Fig. 92.

son action que l'hydrogène, car il décompose des oxydes irréductibles par ce dernier, tels que ceux de potassium et de sodium. Les oxydes de calcium, de baryum, de strontium, de magnésium, d'aluminium, sont irréductibles par le charbon. Les autres exigent pour se réduire une température plus ou moins élevée, suivant la force avec laquelle ils retiennent l'oxygène. Si la réduction est difficile, elle exige le secours d'une forte chaleur et il se forme de l'oxyde de carbone; sinon, c'est du gaz carbonique qui se forme.

Expérience. Pour réduire l'oxyde cuivrique par le charbon, il me suffit d'introduire le mélange dans un petit tube (*fig.* 93) et de chauffer avec une lampe à esprit-de-vin. Il se dégage du gaz carbonique :



Mais pour réduire l'oxyde de zinc par le charbon, il est nécessaire de chauffer le mélange au rouge vif dans une cornue de grès, il se dégage alors de l'oxyde de carbone.



Le *chlore* décompose presque tous les oxydes, à une température élevée. Il en chasse l'oxygène et s'unit au métal, de manière à former un chlorure. Un certain nombre d'oxydes, irréductibles par

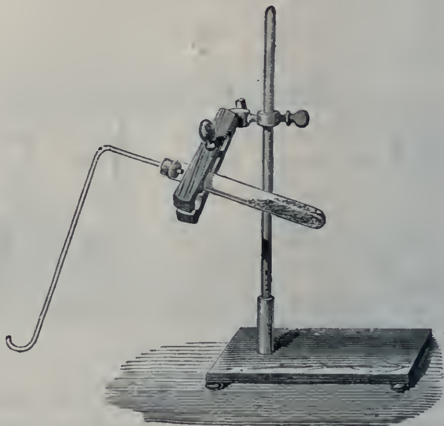


Fig. 93

le charbon, résistent aussi à l'action du chlore. Tel est l'oxyde d'aluminium ou alumine. Mais lorsqu'on soumet de tels oxydes à l'action simultanée du chlore et du charbon à une haute température, ils se convertissent en chlorures, en même temps qu'il se dégage de l'oxyde de carbone.

Expérience. On introduit dans un tube de porcelaine BB (*fig.* 94) un mélange intime d'alumine et de charbon, on chauffe le tube au rouge vif et l'on y dirige un courant de chlore sec. Il se dégage alors de l'oxyde de carbone et il se forme du chlorure d'aluminium volatil qui va se condenser dans un récipient refroidi.

Le *soufre* décompose tous les oxydes, sauf l'alumine et ses analogues. L'action s'accomplit à une température élevée et donne lieu à la formation de sulfures et de gaz sulfureux, ou de sulfures et de sulfates lorsque ces derniers sont indécomposables par la chaleur.

Expérience. Qu'on chauffe du soufre avec de l'oxyde noir de cui-

vre, il se formera du sulfure de cuivre, et il se dégagera du gaz sulfureux.



$$2CuO + 3S = 2CuS + SO^2$$

Oxyde cuivrique. — Sulfure cuivrique. — Gaz sulfureux.

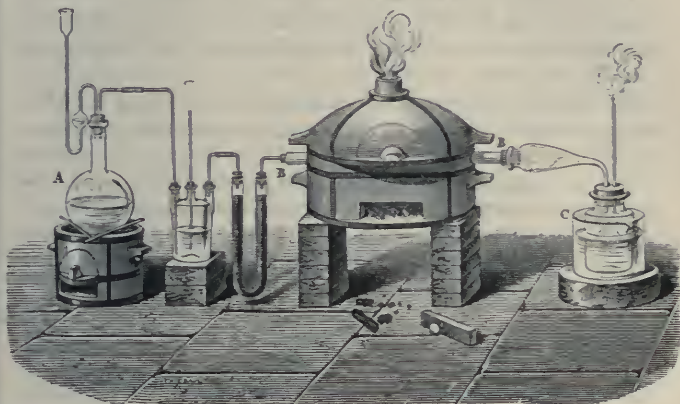
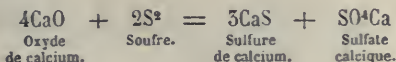


Fig. 91.

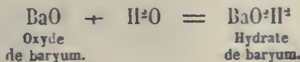
D'un autre côté, si l'on chauffe de l'oxyde de calcium (chaux) ou même de l'oxyde de plomb PbO avec du soufre, il se forme un sulfate et un sulfure.



$$4CaO + 2S^2 = 3CaS + SO^4Ca$$

Oxyde de calcium. — Soufre. — Sulfure de calcium. — Sulfate calcique.

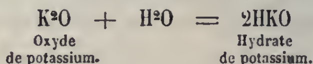
Action de l'eau sur les oxydes. — Hydrates et acides métalliques. — *Expérience.* J'arrose quelques fragments d'oxyde de baryum ou baryte avec de l'eau froide. A l'instant, une réaction très-vive se manifeste. L'eau s'unit à l'oxyde métallique avec une énergie telle que la chaleur dégagée réduit immédiatement en vapeur une partie de l'eau. L'oxyde de baryum se convertit ainsi en hydrate.



$$BaO + H^2O = BaO^2H^2$$

Oxyde de baryum. — Hydrate de baryum.

De même, les oxydes de potassium et de sodium absorbent énergiquement les éléments de l'eau pour former les hydrates.



$$K^2O + H^2O = 2HKO$$

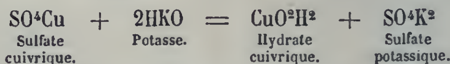
Oxyde de potassium. — Hydrate de potassium.

Les hydrates de potassium et de sodium sont solubles dans l'eau, et cette solution est caustique. Elle verdit le sirop de violettes et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie. Ces hydrates constituent les *alcalis*.

Les hydrates de baryum, de strontium et de calcium, se dissolvent pareillement dans l'eau, et ces solutions possèdent, de même, une certaine causticité.

D'autres hydrates sont insolubles : on peut les obtenir par double décomposition en précipitant les sels correspondants par un alcali.

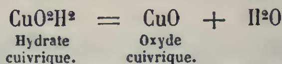
Expérience. Je verse une solution de potasse caustique dans la solution bleue de sulfate cuivrique : il se forme un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique.



$$SO^4Cu + 2HKO = CuO^2H^2 + SO^4K^2$$

Sulfate cuivrique. — Potasse. — Hydrate cuivrique. — Sulfate potassique.

Mais si je chauffe ce précipité au sein même de la liqueur où il s'est formé, il brunit : il s'est converti en oxyde, en perdant son eau.

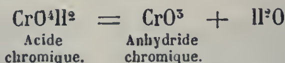


$$CuO^2H^2 = CuO + H^2O$$

Hydrate cuivrique. — Oxyde cuivrique.

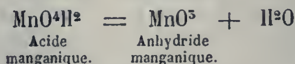
Ainsi font un grand nombre d'hydrates métalliques lorsqu'on les chauffe.

Il existe de véritables acides métalliques, qui renferment les éléments d'un anhydride, plus de l'eau.



$$CrO^4H^2 = CrO^3 + H^2O$$

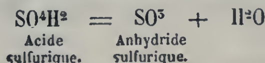
Acide chromique. — Anhydride chromique.



$$MnO^4H^2 = MnO^3 + H^2O$$

Acide manganique. — Anhydride manganique.

On voit que ces acides métalliques sont comparables à l'acide sulfurique, en ce qui concerne leur composition.



$$SO^4H^2 = SO^3 + H^2O$$

Acide sulfurique. — Anhydride sulfurique.

Ils s'en rapprochent aussi par leurs fonctions chimiques : ils renferment 2 atomes d'hydrogène basique, c'est-à-dire aptes à être remplacés par un métal.

SULFURES MÉTALLIQUES.

Le soufre possède une grande tendance à s'unir aux métaux, et cette union s'accomplit souvent avec un vif dégagement de chaleur. La tournure de cuivre, la limaille de fer, brûlent dans la vapeur de soufre. Nous avons déjà indiqué les phénomènes qui déterminent et accompagnent cette combinaison (page 11). Nous savons que la présence d'une petite quantité d'eau la favorise dans le cas d'un mélange de soufre et de limaille de fer.

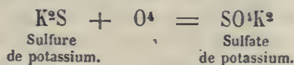
Ajoutons que certains métaux, tels que l'aluminium, le zinc, l'or résistent à l'action du soufre, même à une haute température.

Les sulfures possèdent une composition analogue à celle des oxydes.

Les transformations les plus importantes qu'ils puissent éprouver sont les suivantes :

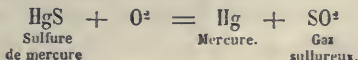
L'*oxygène* décompose tous les sulfures à une température plus ou moins élevée.

Expérience. Je projette dans l'air du sulfure de potassium très-divisé, obtenu par la calcination du sulfate avec un excès de charbon. C'est une poussière noire, mais elle devient incandescente au contact de l'air et produit une gerbe de feu (pyrophore de Gay-Lussac). Son état de division favorise l'absorption de l'oxygène. Celui-ci, en se portant sur le sulfure, le convertit en sulfate.



L'oxygène sec agit ainsi sur les sulfures toutes les fois que les sulfates sont stables à une haute température. Dans le cas contraire, c'est du gaz sulfureux qui prend naissance, et il reste un résidu d'oxyde ou même de métal, si l'oxyde est décomposable.

Qu'on grille du sulfure de zinc, on le convertira en oxyde de zinc et il se dégagera du gaz sulfureux. Mais si l'on chauffe du sulfure de mercure dans un courant d'air, il se formera du mercure métallique.



L'*oxygène humide* réagit plus facilement sur les sulfures que l'oxygène sec. En se fixant sur eux, à la température ordinaire, il les convertit en sulfates.

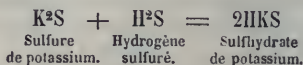


$$\underset{\text{Sulfure de fer.}}{FeS} + O^4 = \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{SO^4Fe}$$

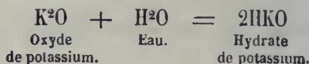
Le *chlore* attaque tous les sulfures, en donnant des chlorures métalliques et du chlorure de soufre, si l'on opère par la voie sèche et du soufre, si l'action a lieu en présence de l'eau.

L'*eau* dissout les sulfures alcalins, ainsi que ceux de calcium, de baryum, de strontium. Les autres y sont insolubles.

L'*hydrogène sulfuré* peut se combiner avec certains sulfures : il les convertit en *sulfhydrates*. On remarquera l'analogie de cette réaction avec celle de l'eau sur les oxydes.



$$\underset{\text{Sulfure de potassium.}}{K^2S} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{H^2S} = \underset{\text{Sulfhydrate de potassium.}}{2HKS}$$



$$\underset{\text{Oxyde de potassium.}}{K^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2HKO}$$

CHLORURES.

Le chlore, le brome, l'iode possèdent la propriété de former avec les métaux des composés qui possèdent l'apparence et certaines propriétés des sels. De fait, le sel marin ou le sel commun a prêté son nom à la classe entière des composés salins. Aussi Berzelius avait-il nommé le chlore, le brome et l'iode des corps *halogènes*, et leurs combinaisons avec les métaux des sels *haloïdes*. Il a donc rapproché ces combinaisons des sels proprements dits, tout en les distinguant par un nom particulier, car s'ils ressemblent aux premiers par leurs propriétés, ils en diffèrent par leur composition. Nous reviendrons sur ce sujet, nous bornant pour le moment à étudier à un point de vue général les chlorures, qui sont les sels haloïdes les plus importants.

Composition. — Tous les métaux, à l'exception du platine, peuvent se combiner directement avec le chlore, mais tous n'attirent pas le même nombre d'atomes de chlore, et il arrive souvent qu'un seul et même métal forme avec ce corps plusieurs composés. De là

des différences dans la composition des chlorures. Ces corps sont formés :

1° D'un atome de métal et de 1 atome de chlore.
2° D'un atome de métal et de 2 atomes de chlore.
3° D'un atome de métal et de 3 atomes de chlore.
4° D'un atome de métal et de 4 atomes de chlore.
5° D'un atome de métal et de 5 atomes de chlore.
6° D'un atome de métal et de 6 atomes de chlore.

KCl Chlorure de potassium.	$CaCl^2$ Chlorure de calcium.	$SbCl^3$ Trichlorure d'antimoine.	$SnCl^4$ Tétrachlorure d'étain.	$SbCl^5$ Pentachlorure d'antimoine.	$MoCl^6$ Hexachlorure de molybdène.
$NaCl$ Chlorure de sodium.	$FeCl^2$ Chlorure ferreux.	$BiCl^3$ Trichlorure de bismuth.	$TiCl^4$ Tétrachlorure de titane.	»	»
$AgCl$ Chlorure d'argent.	$ZnCl^2$ Chlorure de zinc.	$AuCl^3$ Trichlorure d'or.	$PtCl^4$ Tétrachlorure de platine.	»	»

A ces chlorures il faut ajouter ceux qui sont formés :

De 2 atomes de métal et de 2 atomes de chlore.
De 2 atomes de métal et de 6 atomes de chlore.

Cu^2Cl^2 Chlorure cuivreux.	Al^2Cl^6 Chlorure d'aluminium.
Hg^2Cl^2 Chlorure mercureux.	Cr^2Cl^6 Chlorure chromique.
	Fe^2Cl^6 Chlorure ferrique.

Les chlorures cuivreux et mercureux, renferment, pour la même quantité de chlore, deux fois plus de métal que les chlorures cuivrique $CuCl^2$ et mercurique $HgCl^2$.

Dans les premiers chlorures, deux atomes de cuivre ou de mercure se sont unis pour fixer deux atomes de chlore, et ces deux atomes de métal demeurent ainsi rivés l'un à l'autre dans toutes les combinaisons cuivreuses et mercureuses. Il en est de même pour chlorures aluminique, ferrique et chromique. Ils renferment deux atomes de métal intimement associés entre eux et unis ensuite à 6 atomes de chlore.

Un seul et même métal peut former avec le chlore divers composés.

Le thallium s'unit à 1 ou à 3 atomes de chlore.
L'étain. . . } s'unissent à 2 ou 4 atomes de chlore.
Le platine.. }
L'antimoine s'unit à 3 ou à 5 atomes de chlore.

Propriétés physiques des chlorures. — La plupart des chlorures sont solides et possèdent l'aspect, la couleur, les propriétés physiques des sels. Ils sont presque tous solubles dans l'eau et cristallisables. Seuls les chlorures d'argent, mercureux, cuivreux, sont insolubles; les chlorures plombique et thalleux sont peu solubles dans l'eau.

Il existe des chlorures métalliques liquides à la température ordinaire. Tels sont le tétrachlorure d'étain, le tétrachlorure de titane. Quelques-uns comme les chlorures de zinc, de bismuth sont solides, mais fusibles à une basse température. Ces derniers étaient désignés autrefois sous le nom de *beurres métalliques.*

La plupart des chlorures fondent à une température élevée. Beaucoup d'entre eux sont volatils et peuvent être distillés sans altération. Il en est ainsi des chlorures liquides, des chlorures de zinc, de bismuth, de mercure, etc.

Propriétés chimiques. — Les chlorures offrent, en général, une grande stabilité. Seuls, les chlorures de quelques métaux précieux, tels que l'or, le platine, se décomposent entièrement à une température élevée. En outre, quelques chlorures supérieurs perdent du chlore lorsqu'on les calcine et se convertissent en chlorures inférieurs. Ainsi le chlorure cuivrique devient chlorure cuivreux lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air.

On parvient à réduire un grand nombre de chlorures lorsqu'on les chauffe dans un courant d'hydrogène. Il se dégage alors de l'acide chlorhydrique et le métal reste. L'hydrogène enlève ainsi le chlore au chlorure d'argent, au chlorure de fer. Ces décompositions sont déterminées par la puissante affinité du chlore pour l'hydrogène.

L'action des métaux sur les chlorures donne lieu à des phénomènes intéressants que nous allons étudier.

Expérience. Je mêle du sublimé corrosif (chlorure mercurique) avec de l'étain divisé et je chauffe le mélange dans une petite cornue de verre munie d'un récipient; bientôt je vais recueillir

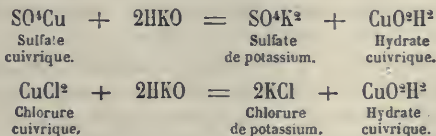
dans ce dernier un liquide volatil répandant d'épaisses vapeurs blanches à l'air. C'est du tétrachlorure d'étain, que les anciens chimistes nommaient « liqueur fumante de Libavius. » Il s'est formé par suite de la décomposition du chlorure mercurique, qui a cédé son chlore à l'étain, en même temps que le mercure est devenu libre.

Le bismuth décompose de même le chlorure mercurique lorsqu'on les chauffe ensemble. Dans de telles expériences, on opère par la voie sèche, comme on dit. Modifions les conditions en faisant intervenir l'eau. Nous avons déjà fait remarquer que la plupart des chlorures y sont solubles, il en est ainsi du sublimé corrosif (chlorure mercurique).

Expérience. Voici une solution de ce corps, j'y plonge une lame de cuivre et aussitôt je vois celle-ci se recouvrir d'une couche de mercure métallique. Ce métal est déplacé par le cuivre qui lui enlève le chlore : il se forme donc du chlorure cuivrique et au bout de quelque temps la liqueur ne renferme que ce composé. Elle est devenue verte, et si l'on y plonge une lame de zinc, le cuivre va être précipité à son tour et le zinc, se combinant avec le chlore, entrera en dissolution : la liqueur renferme maintenant du chlorure de zinc.

C'est ainsi que les metaux se déplacent réciproquement de leurs solutions, suivant l'énergie de leurs affinités. Ici c'est le chlore qu'ils se disputent en quelque sorte, les plus forts chassant les plus faibles. Et nous devons faire remarquer que les chlorures se comportent dans ce cas comme font les sels oxygénés.

Cette analogie se poursuit dans une foule de réactions. Les solutions de chlorures se prètent aux doubles décompositions comme les solutions des sels proprement dits. Que je verse de la potasse caustique dans une solution de sulfate ou de chlorure cuivrique, dans les deux cas j'obtiens un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique.



SO^4Cu	+	$2HKO$	=	SO^4K^2	+	CuO^2H^2
Sulfate cuivrique.				Sulfate de potassium.		Hydrate cuivrique.
$CuCl^2$	+	$2HKO$	=	$2KCl$	+	CuO^2H^2
Chlorure cuivrique.				Chlorure de potassium.		Hydrate cuivrique.

Mais voici une nouvelle propriété qui rapproche le chlorure cui-

vrique du sulfate. Parfaitement pur, il est jaunâtre. Je l'arrose avec de l'eau : il s'échauffe et prend à l'instant une belle teinte verte. Il s'est combiné avec l'eau, et le voilà qui se dissout si j'en ajoute davantage. J'obtiens ainsi une liqueur verte qui laissera déposer, par l'évaporation spontanée, de magnifiques prismes verts. Ces cristaux sont du chlorure cuivrique hydraté. Ils renferment de l'eau de cristallisation et n'existent qu'à la condition d'en renfermer. Il en est de même des cristaux du vitriol ou sulfate cuivrique.

C'est ainsi que certains chlorures possèdent, comme de vrais sels, la propriété de prendre de l'eau de cristallisation.

Pour compléter une si grande analogie, ajoutons un dernier trait.

Expériences. 1° Dans une solution concentrée de sulfate de potassium, je verse une solution de sulfate d'aluminium. J'agite vivement et j'obtiens au bout de quelques instants un abondant dépôt cristallin. C'est un sel double qui s'est formé ainsi, le sulfate double de potassium et d'aluminium ou alun.

2° Dans une solution concentrée de chlorure de potassium je verse une solution de chlorure platinique. Il se forme immédiatement un précipité jaune. C'est un chlorure double de potassium et de platine, qui renferme tous les éléments de 2 molécules de chlorure de potassium et de 1 molécule de chlorure de platine. Cet exemple montre que les chlorures peuvent se combiner entre eux pour former des chlorures doubles, comme les sels s'unissent aux sels pour former les sels doubles.

SELS.

Définition. — Les sels résultent de l'action des acides sur les oxydes ou sur les hydrates. On comprend sous le nom d'acides deux ordres de composés : les uns sont formés par la combinaison de l'hydrogène avec un corps fortement électro-négatif, tel que le chlore ou le brome ; ce sont des *hydracides*. Ainsi l'acide chlorhydrique est HCl, l'acide bromhydrique HBr.

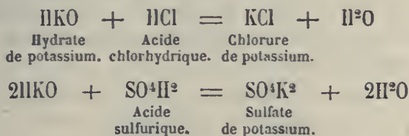
Les autres acides, plus compliqués, renferment de l'hydrogène uni à un groupe oxygéné fortement électro-négatif, c'est-à-dire à un groupe d'atomes formé par de l'oxygène et un autre corps ; ce sont les *oxacides*. Ainsi l'acide azotique renferme AzO^3H ; l'acide sulfurique SO^4H^2.

Ces deux classes d'acides se comportent de la même façon vis-à-vis des bases, c'est-à-dire des oxydes ou des hydrates métalliques.

Expériences. 1° Je verse dans une solution concentrée de potasse, de l'acide chlorhydrique par petites portions. La liqueur s'échauffe fortement, et, à mesure qu'elle se neutralise par l'addition de l'acide, je vois apparaître un dépôt blanc cristallin qui augmentera par le refroidissement : c'est du chlorure de potassium.

2° Dans une solution concentrée de potasse, je verse avec précaution, et par petites portions, de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. La liqueur s'échauffe fortement, et, à mesure qu'elle se neutralise par l'addition de l'acide, je vois apparaître un dépôt blanc cristallin qui augmentera par le refroidissement : c'est du sulfate de potassium.

Remarquez l'analogie de ces deux réactions. Une base puissante, la potasse, a été neutralisée par un acide énergique, et cette réaction, accompagnée d'une production de chaleur, a donné naissance, dans les deux cas, à une matière saline que nous avons vue se déposer. Ce que nous ne pouvions voir, c'est l'eau formée en même temps. Cette formation d'eau qui accompagne la formation du sel, est exprimée par les équations suivantes :



$$HKO + HCl = KCl + H^2O$$

Hydrate de potassium. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de potassium.

$$2HKO + SO^4H^2 = SO^4K^2 + 2H^2O$$

Acide sulfurique. — Sulfate de potassium.

Ces réactions, on le voit, consistent en un échange d'éléments, une double décomposition. L'hydrogène de l'acide est échangé contre le métal de la potasse, et, par le fait de cet échange, la potasse se convertit en eau, et l'acide, c'est-à-dire le sel d'hydrogène, se convertit en sel de potassium. Tous les composés hydrogénés, capables d'échanger ainsi leur hydrogène contre une quantité équivalente de métal, remplissent les fonctions d'acides, et ces acides deviennent sels lorsque cet hydrogène est ainsi remplacé par un métal. On voit donc quel rôle important joue l'hydrogène dans la formation des sels. D'où lui vient cette propriété de se prêter a de tels échanges, de se laisser déplacer par les métaux électro-positifs? Elle lui vient sans doute du corps simple ou du groupe auquel il

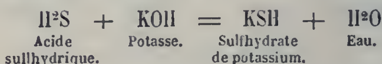
est uni dans les acides ; et, à cet égard, le chlore ou le soufre jouent le même rôle dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'acide sulfhydrique, que les groupes oxygénés dans les acides azotique, sulfurique, phosphorique.

$H\overline{Cl}$ Acide chlorhydrique.	$H^2\overline{S}$ Acide sulfhydrique.	»
$(Az\overline{O^3})H$ Acide azotique.	$(S\overline{O^3})H^2$ Acide sulfureux.	$(Ph\overline{O^3})H^3$ Acide phosphoreux.
$(Cl\overline{O^3})H$ Acide chlorique.	$(S\overline{O^4})H^2$ Acide sulfurique.	$(Ph\overline{O^4})H^3$ Acide phosphorique.

On caractérise ce rôle en disant que ces éléments ou ces groupes, auxquels l'hydrogène est uni, sont fortement électro-négatifs ou *acides*, par opposition à l'hydrogène, qui est fortement électro-positif ou *basique*.

Lorsqu'un tel acide réagit sur un oxyde ou sur un hydrate, il se forme donc, par un échange d'éléments, un sel et de l'eau; cette dernière est un produit constant, nécessaire de la réaction. Aux exemples précédemment cités, ajoutons d'autres exemples.

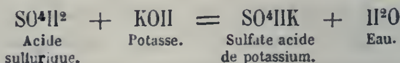
Expériences. Si l'on dirige un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à refus dans de la potasse caustique, il se forme du sulfhydrate de potassium et de l'eau.



$$H^2S + KOH = KSH + H^2O$$

Acide sulfhydrique. — Potasse. — Sulfhydrate de potassium. — Eau.

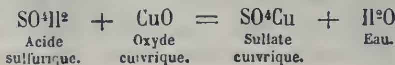
Qu'on verse dans de la potasse caustique un excès d'acide sulfurique étendu d'eau, il se formera du sulfate acide de potassium et de l'eau.



$$SO^4H^2 + KOH = SO^4HK + H^2O$$

Acide sulfurique. — Potasse. — Sulfate acide de potassium. — Eau.

Enfin, qu'on chauffe de l'acide sulfurique étendu avec de l'oxyde cuivrique, celui-ci va se dissoudre et colorer la liqueur en bleu. Il s'est formé du sulfate cuivrique et de l'eau.



$$SO^4H^2 + CuO = SO^4Cu + H^2O$$

Acide sulfurique. — Oxyde cuivrique. — Sulfate cuivrique. — Eau.

Sels neutres, sels acides, sels basiques, — Si les sels résultent de la substitution des métaux à l'hydrogène *basique* des acides, il est clair que leur composition doit se rapporter à celle des acides dont ils dérivent. Nous savons que ces derniers renferment 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal ; ils sont monobasiques, bibasiques, tribasiques. N'est-il pas évident que les sels doivent présenter, dans leur composition, des différences analogues, suivant qu'ils dérivent d'un acide monobasique, d'un acide bibasique ou d'un acide tribasique.

Une sel est *neutre* lorsque l'hydrogène basique a été remplacé entièrement par une quantité équivalente de métal. Mais cette substitution peut être partielle. En effet, lorsqu'un acide renferme 2 atomes d'hydrogène basique, 1 seul de ces atomes peut être remplacé par 1 atome de métal ; il reste alors dans le sel ainsi formé 1 atome d'hydrogène basique.

Lorsqu'un acide renferme 3 atomes d'hydrogène basique; il peut se faire qu'un seul soit remplacé par 1 atome de métal ; il reste alors dans le sel 2 atomes d'hydrogène basique. Il peut arriver aussi que 2 atomes d'hydrogène soient remplacés par une quantité équivalente de métal ; il reste alors dans le sel un seul atome d'hydrogène basique.

Lorsqu'il reste ainsi de l'hydrogène basique dans un sel, on dit que la saturation de l'acide est demeurée incomplète. Le sel formé conserve ordinairement les caractères d'un acide ; c'est un *sel acide*. Le tableau suivant indique les différents cas de saturation complète ou incomplète qui peuvent se présenter avec un acide monobasique, un acide bibasique et un acide tribasique.

AzO^3H Acide azotique.	SO^4H^2 Acide sulfurique.	PhO^4H^3 Acide phosphorique.
AzO^3K Azotate de potassium.	$SO^4\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$ Sulfate acide de potassium.	$PhO^4\left\{\begin{matrix}K\\H^2\end{matrix}\right.$ Phosphate monopotassique.
	SO^4K^2 Sulfate neutre de potassium.	$PhO^4\left\{\begin{matrix}K^2\\H\end{matrix}\right.$ Phosphate dipotassique.
		PhO^4K^3 Phosphate tripotassique.

Certains sels neutres possèdent la propriété de se combiner avec des hydrates ou des oxydes. Ils renferment alors tous les éléments du sel neutre, plus ceux de l'hydrate ou de l'oxyde ; on nomme ces sels *basiques*. Ainsi les oxydes de plomb et de cuivre s'unissent à divers sels de plomb et de cuivre pour former des sels de plomb ou de cuivre basiques.

Lois de Richter. — Le phénomène de la neutralisation ou de la saturation des acides par les bases a donné lieu, à la fin du siècle dernier, à des travaux fort importants. Nous savons (p 17) qu'un poids donné d'un acide exige, pour être neutralisé, une quantité fixe, absolument invariable, d'une base donnée. Ainsi 1,000 grammes d'acide sulfurique exigent, pour se convertir en sel neutre, une quantité de potasse caustique correspondant à 961 grammes d'oxyde de potassium anhydre K^2O. Pour neutraliser ces 1,000 grammes d'acide sulfurique, il faudra prendre des poids d'oxydes invariables pour chacun d'eux, mais différents entre eux.

Ainsi 1,000 grammes d'acide sulfurique concentré sont neutralisés par les quantités suivantes d'oxydes :

	Gr.
Oxyde de potassium	961
Oxyde de sodium	632
Oxyde de baryum	1561
Oxyde de calcium	571
Oxyde de zinc	866
Oxyde cuivrique	811
Oxyde mercurique	2204
Oxyde d'argent	2367

D'un autre côté, pour neutraliser 1,000 grammes d'acide azotique le plus concentré possible, il faudra employer les quantités suivantes des mêmes oxydes :

	Gr.
Oxyde de potassium	747
Oxyde de sodium	492
Oxyde de baryum	1214
Oxyde de calcium	444
Oxyde de zinc	651
Oxyde cuivrique	631
Oxyde mercurique	1714
Oxyde d'argent	1841

Or Richter a, le premier, remarqué que ces dernières quantités sont entre elles exactement dans les mêmes rapports que les quan-

tités d'oxydes qui neutralisent 1,000 grammes d'acide sulfurique. En effet :

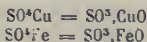
$$\frac{961}{652} = \frac{747}{492}$$

$$\frac{961}{1561} = \frac{747}{1214}$$

$$\frac{961}{571} = \frac{747}{444}, \text{ etc.}$$

En d'autres termes, *les quantités d'oxydes qui neutralisent un poids donné d'un acide sont proportionnelles aux quantités d'oxydes qui neutralisent le même poids d'un autre acide*. Cette loi de composition des sels a été découverte, à la fin du siècle dernier, par Richter, chimiste qui vivait à Berlin. Berzelius avait cité un autre chimiste allemand, Wenzel, comme l'auteur de la loi de proportionnalité dont il s'agit, et cette indication, reconnue inexacte aujourd'hui, a passé depuis cinquante ans, dans tous les traités de chimie.

Richter a porté aussi son attention sur le phénomène de la précipitation des solutions métalliques par les métaux. On sait que lorsqu'on plonge une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre, le fer se dissout, déplaçant une certaine quantité de cuivre, sans autre changement. Le nouveau sel formé, le sulfate de fer, se trouvant en solution dans les mêmes conditions de neutralité que le sulfate de cuivre, les quantités de métal qui se déplacent ainsi, sont *équivalentes* (page 19). Comme il n'y a ni oxygène ni acide mis en liberté, on doit admettre qu'elles sont unies dans les sels successivement formés à la même quantité d'oxygène. On a même supposé que, dans les sels qui contiennent, comme les sulfates, 4 atomes d'oxygène, le métal est en rapport direct avec l'un d'eux, qui suffirait précisément pour constituer ce métal à l'état de protoxyde.



$$SO^4Cu = SO^3,CuO$$
$$SO^4Fe = SO^3,FeO$$

S'il en est ainsi, il est clair que lorsque le sulfate de cuivre est décomposé par le fer, la quantité de ce métal qui entre en dissolution se met en rapport, ou se combine, si l'on veut, précisément avec la quantité d'oxygène abandonnée par le cuivre. Cette quantité d'oxygène étant constante, les quantités des métaux qui se combinent successivement avec cette quantité d'oxygène sont différentes et équivalentes entre elles, et il est clair que les oxydes ainsi formés

seront d'autant plus riches en oxygène que le poids du métal qui sera entré en dissolution sera moins considérable : en d'autres termes, la richesse en oxygène de tous ces oxydes sera inversement proportionnelle aux poids des métaux qui seront entrés successivement en dissolution, c'est sous cette forme que Richter a énoncé la seconde loi de composition des sels. Il est évident qu'elle est implicitement contenue dans la première, et que l'une et l'autre ne sont que des cas particuliers et des conséquences forcées de la théorie des équivalents, telle que nous la comprenons aujourd'hui et que nous l'avons exposée (page 19).

Au reste, Richter n'a pas été heureux dans toutes ses conceptions. En développant ses idées, il a commis des erreurs graves qui ont détourné l'attention de ses contemporains de ce sujet, jusqu'au moment où Berzelius a tiré de l'oubli ces travaux sur la composition des sels et a montré le parti qu'on pouvait en tirer pour établir la loi de combinaison des corps.

Propriétés générales des sels. Les sels offrent des colorations très-diverses. Ceux qui sont formés par un acide coloré sont colorés eux-mêmes ; tels sont les chromates, les manganates et les permanganates.

La plupart des oxydes colorés forment des sels présentant diverses colorations.

Les sels ferreux sont d'un vert bleuâtre.
Les sels ferriques sont jaunes ou jaune brun.
Les sels manganeux sont roses.
Les sels de chrome sont d'un vert foncé.
Les sels de nickel sont verts.
Les sels de cobalt sont rouge groseille ou bleus.
Les sels cuivriques sont bleus ou verts.
Les sels d'or sont jaunes.

Il est à remarquer que ces colorations diverses ne se développent généralement que dans le cas où les sels sont hydratés, c'est-à-dire unis à de l'eau de cristallisation. Leur saveur dépend d'abord de leur solubilité ; elle est nulle ou peu marquée pour les sels insolubles, plus ou moins forte et très-diverse pour les sels solubles. Les sels de magnésium sont amers ; les sels d'aluminium sont astringents, ceux de fer astringents avec arrière-goût métallique. Les sels de plomb sont à la fois sucrés et astringents ; les sels de cuivre, d'antimoine, de mercure, offrent une saveur âcre métallique, excitant le dégoût, *styptique*, comme on dit.

Les sels possèdent, en général, des formes régulières ; ils se présentent le plus souvent en cristaux. Quelques-uns sont obtenus à l'état de précipités amorphes ; ceux-là même peuvent affecter, dans la nature, la forme de cristaux.

Isomorphisme. — Un certain nombre de sels, qui possèdent une composition atomique semblable, cristallisent sous des formes identiques ou presque identiques : ils sont *isomorphes*. Il en est ainsi des sulfates doubles qu'on nomme aluns, et dont l'alun ordinaire ou sulfate double d'aluminium et de potassium est le type. Ces aluns sont formés par l'union d'un sulfate $(SO^4)^3R^2$ avec un sulfate SO^4M^2 et renferment tous 24 molécules d'eau de cristallisation.

Ainsi l'alun ordinaire :



$$(SO^4)^3Al^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

Sulfate double d'aluminium et de potassium.

est isomorphe avec l'alun de chrome ou l'alun de fer.



$$(SO^4)^3Cr^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

Sulfate double de chrome et de potassium.



$$(SO^4)^3Fe^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

Sulfate double de fer et de potassium.

Tous ces aluns cristallisent en octaèdres réguliers. Bien plus, une solution qui renferme deux aluns, par exemple du sulfate double d'aluminium et de potassium et du sulfate double d'aluminium et d'ammonium, laisse déposer, par la concentration, des cristaux où ces sels se trouvent mélangés. Tel est le caractère des corps isomorphes : cristallisant sous les mêmes formes, ils peuvent se mêler et se remplacer en toutes proportions dans un même cristal. Nous citerons, dans le cours de ces leçons, un très-grand nombre d'exemples d'isomorphisme. Bornons-nous à ajouter, pour le moment, que cette notion de l'isomorphisme a rendu des services à la théorie chimique, en permettant de rapprocher des corps semblables par leur forme cristalline comme par leur constitution atomique, et en fournissant, dans quelques cas, des indications utiles pour la fixation des poids atomiques. Il est évident, en effet, que, lorsque deux combinaisons semblables, deux sulfates doubles par exemple, sont reconnus isomorphes, il est nécessaire de représenter leur constitution par des formules analogues, et que celles-ci ne le seront qu'à la condition que les poids atomiques des métaux que ces sulfates renferment aient une valeur déterminée.

Action de l'eau sur les sels. — *Expériences.* 1° Je verse de l'eau sur de la craie en poudre, et j'agite ; j'obtiens une liqueur trouble, blanche. La craie s'est *délayée* dans l'eau sans s'y dissoudre ; elle y est simplement suspendue sous forme de parcelles ténues, et, si je laisse reposer la liqueur, le précipité va se déposer et l'eau clarifiée se verra au-dessus du dépôt.

2° Je verse de l'eau sur du salpêtre ou azotate de potassium, et j'agite. J'obtiens une liqueur transparente, incolore. Le salpêtre s'est *dissous* dans l'eau ; il a disparu comme corps solide. Il s'est fondu dans l'eau, comme on dit vulgairement, et s'y est répandu ou diffusé uniformément Dans ce liquide il s'est fait liquide lui même ; c'est là le phénomène de la dissolution. Il est accompagué d'une production de froid, c'est-à-dire d'une absorption de chaleur ; car le salpêtre, en prenant la forme liquide et en se diffusant dans l'eau, a besoin d'absorber de la chaleur.

Je continue à introduire dans la solution du nitre en poudre ; il disparaît encore. Mais il arrivera un moment où le sel que j'ajoute cessera de se dissoudre ; car l'eau, à la température où j'opère, n'en peut dissoudre qu'une quantité donnée, et, dès que cette limite est atteinte, la force dissolvante de l'eau à l'égard du salpêtre est épuisée. On dit alors que l'eau est *saturée* de sel. L'excès de celui-ci demeure à l'état solide.

Mais chauffons maintenant la liqueur, cet excès va se dissoudre à son tour ; car la solubilité augmente avec la température, et, à mesure que celle-ci s'élève, il se dissoudra une plus grande quantité de sel. Voilà la liqueur en pleine ébullition ; la température du liquide et la solubilité du sel ont atteint leur limite supérieure.

Si je laisse refroidir la solution saturée à l'ébullition, elle laissera déposer une grande partie du sel sous forme de cristaux. J'obtiendrai ainsi des prismes volumineux, incolores, transparents, qui rempliront le vase tout entier et qui seront baignés par une eau encore saturée de salpêtre à la température où elle est descendue. Cette liqueur est l'*eau mère* des cristaux : ceux-ci se sont déposés de son sein. C'est ainsi qu'on fait cristalliser les sels solubles par le refroidissement de leur solution saturée à chaud.

Généralement on observe des faits semblables avec d'autres sels solubles. La solubilité de ces derniers augmente avec la température ; il y a pourtant des exceptions à cette règle. Le chlorure de sodium

n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, et le gypse ou sulfate de calcium est sensiblement plus soluble à froid qu'à chaud ; car, s'il faut 500 parties d'eau bouillante pour dissoudre une partie de gypse, il ne faut que 460 parties d'eau froide pour en dissoudre la même quantité. Le sulfate de sodium présente un maximum de solubilité entre 32 et 33°.

Nous pouvons obtenir des cristaux de nitre par un autre procédé. Prenons la solution saturée à froid et abandonnons-la à l'air, à la température ordinaire, ou mieux plaçons-la sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. L'eau de la solution va se séparer lentement, et, à mesure qu'elle se dissipera en vapeurs, une portion de sel dissous va se séparer sous forme solide. Les cristaux qui se forment ainsi par *évaporation spontanée* sont généralement très-réguliers.

Mais voici des faits d'un autre ordre, concernant l'action de l'eau sur les sels.

Expérience. Cette poudre blanchâtre est du sulfate cuivrique SO^4Cu parfaitement sec. J'y verse de l'eau et j'agite : aussitôt la poudre bleuit et se dissout en partie dans l'eau, qui prend une teinte bleue et s'échauffe notablement. Par l'évaporation, cette eau fournira des cristaux qui sont le vitriol bleu, et, si nous comparons ce sel avec la poudre blanchâtre et sèche que nous avons employée, nous trouvons qu'il en diffère par de l'eau. Nous avons pris le sel anhydre, nous le retrouvons hydraté. Le sulfate SO^4Cu a absorbé, en effet, 5 molécules d'eau, avec lesquelles il s'est combiné, et cette combinaison, comme toutes les autres, a dégagé de la chaleur. L'eau qui est ainsi absorbée par certains sels, et qui s'y combine en proportions définies, est nécessaire à la formation de leurs cristaux ; aussi la nomme-t-on *eau de cristallisation.*

Elle n'est point inhérente à la constitution des sels eux-mêmes; ceux-ci peuvent exister sans elle, et généralement ils la perdent lorsqu'on les chauffe à un degré plus ou moins élevé, sans qu'ils éprouvent d'ailleurs une autre décomposition. Certains sels abandonnent cette eau de cristallisation avec une telle facilité, qu'ils la cèdent à l'air ambiant, lorsque celui-ci n'est pas saturé d'humidité. Ils deviennent alors opaques et perdent leur forme ; car les cristaux cessent d'exister lorsque l'eau de cristallisation se dégage. Ces sels se couvrent d'efflorescences à l'air ; on les nomme *sels efflorescents.*

On voit, par l'exemple que nous venons de citer, que le phénomène de la dissolution des sels dans l'eau, qui repose sur une action physique, sur un changement d'état, est souvent compliqué d'une véritable combinaison de l'eau avec le sel, c'est-à-dire d'une action chimique qui dégage de la chaleur. Généralement cette dernière l'emporte sur l'action physique, et la différence des deux effets se manifeste alors par une élévation de température.

Mais le phénomène physique se produit seul lorsque le sel qui se dissout est incapable de se combiner avec de l'eau de cristallisation. On observe alors un abaissement de température, comme nous l'avons constaté dans le cas du nitre, dont les cristaux sont anhydres ; mais il convient de préciser ces phénomènes importants par de nouveaux exemples.

Expériences. 1° Je verse de l'eau sur du chlorure de calcium récemment fondu et pulvérisé ; le sel se dissout en produisant de la chaleur. Il change non-seulement d'état, mais de composition ; il se combine énergiquement avec de l'eau, et cette combinaison dégage plus de chaleur que le changement d'état n'en absorbe. Il y a donc élévation de température.

2° Je mêle rapidement avec de la neige du chlorure de calcium combiné avec son eau de cristallisation. Il est si soluble dans l'eau, qu'il fait fondre la neige en s'y fondant lui-même. Ici, pas de combinaison, pas d'action chimique, pas de chaleur dégagée. C'est un double phénomène physique : fusion de la neige, fusion du chlorure de calcium ; et ces deux corps ne sauraient changer d'état sans absorber l'un et l'autre de la chaleur. De là, un abaissement de la température, qui peut atteindre — 40°.

Le mélange de neige et de chlorure de calcium que nous venons de faire est un *mélange réfrigérant*. On se sert souvent, pour produire du froid, d'un mélange à parties égales de sel marin et de glace pilée ou de neige.

Le phénomène de la dissolution des sels dans l'eau n'offre point le caractère d'une action chimique ; elle ne s'accomplit pas en proportions définies.

A la vérité, un sel soluble exige, pour se dissoudre complétement, une quantité d'eau qui est toujours la même pour un certain poids du sel et pour une température donnée ; mais il n'existe aucun rapport atomique entre cette quantité d'eau et le poids du sel qui entre en dissolution.

De plus, si la solubilité du sel présente, pour chaque température, une limite maximum, c'est-à-dire si un poids donné de sel exige, pour se dissoudre, un poids d'eau invariable et qu'on ne saurait diminuer, une fois la solution accomplie, on peut ajouter des quantités d'eau indéfinies, sans que la liqueur cesse d'être parfaitement homogène.

Sursaturation. — Nous avons vu qu'une solution saturée de sel à une température donnée laisse déposer généralement une partie de ce sel, par le refroidissement. Il n'en est pas toujours ainsi; il arrive quelquefois, si le refroidissement a lieu dans de certaines conditions, qu'une portion du sel, que la différence de solubilité devrait amener à l'état solide, demeure en solution. On dit alors que la solution est *sursaturée*. Le sulfate de sodium et l'alun montrent une grande tendance à former de telles solutions.

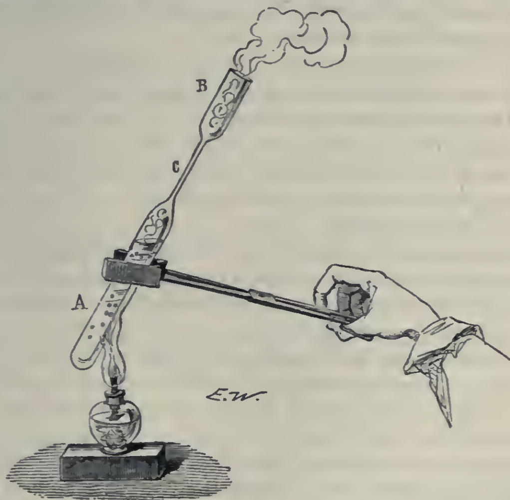


Fig. 95.

Expériences. 1° Dans le tube C (*fig.* 95), étiré à la lampe à la partie supérieure, se trouve une solution de sulfate de sodium saturée à chaud. Je la porte à l'ébullition, de telle sorte que la vapeur s'échappe par l'extrémité ouverte. A l'aide d'un trait de chalumeau,

je le ferme ensuite en *c*, avant que la vapeur soit condensée, et je laisse refroidir. Le vide se fait ainsi au-dessus de la solution, car l'air a été chassé par la vapeur. La liqueur froide va demeurer limpide ; elle ne laissera point déposer de cristaux. Mais pour qu'il en soit ainsi, il suffira de casser la pointe du tube effilé et de laisser rentrer l'air. A l'instant même la cristallisation commencera à la surface et se propagera rapidement jusqu'au fond ; le tout se prendra en masse, et nous pourrons constater en même temps une élévation de température.

2° Dans un ballon à col étroit, j'ai porté à l'ébullition 100 gr. d'eau et 200 gr. de sulfate de sodium cristallisé, et, dès qu'un jet de vapeur s'est élevé du goulot, j'ai couvert celui-ci avec un verre de montre et j'ai laissé refroidir tranquillement. Le sel est demeuré dissous, et la solution que renferme le ballon en est sursaturée ; mais il me suffit d'enlever le verre de montre pour voir à l'instant le liquide se prendre en masse. (Loewel.)

Dans la première expérience, c'est la rentrée subite de l'air qui a déterminé la cristallisation ; dans la seconde c'est le libre accès de l'air, et l'on peut admettre qu'il agit, dans les deux cas, par les corpuscules qu'il tient en suspension et qui, en tombant sur la solution, déterminent la cristallisation. Loewel a démontré, en effet, que l'air tamisé à travers du coton a perdu la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées.

Mais quelle est la nature de ces particules, qui en tombant à la surface de ces solutions sursaturées, en déterminent la cristallisation? Des recherches récentes de MM. Violette et Gernez ont jeté une vive lumière sur cette question. Ce sont des particules salines semblables au sel dissous, qui déterminent la séparation de ce sel, dans les solutions sursaturées. Si le sulfate de sodium se dépose dans les expériences précédentes, cela tient à cette circonstance que la rentrée subite de l'air fait tomber à la surface du liquide une particule imperceptible de sulfate de sodium, autour de laquelle la cristallisation commence aussitôt, pour se propager ensuite dans toute la solution sursaturée. L'air renfermerait donc une trace de sulfate de sodium, comme il renferme une trace de sel marin, de carbonate et de sulfate calciques.

Ces particules salines y sont suspendues à l'état de division extrême et portées au loin par les vents.

Expérience. Voici dans un matras soigneusement bouché une solu-

tion sursaturée d'hyposulfite de sodium. Elle est froide et tellement concentrée qu'elle possède une consistance oléagineuse. Je débouche le matras et je touche la solution avec une baguette à laquelle j'ai fait adhérer une parcelle d'hyposulfite de sodium. A l'endroit même où celle-ci atteint le liquide, la cristallisation commence, et, au bout de quelques instants le tout s'est pris en masse. Je constate en même temps un dégagement notable de chaleur. (Gernez.)

La cristallisation a lieu aussi, si je fais tomber dans la solution une parcelle de sulfate de sodium.

Ce sel possède la même forme cristalline que l'hyposulfite de sodium et une composition analogue :

Ébullition des solutions salines. — Voici un dernier point relatif aux propriétés des solutions aqueuses. Elles possèdent en général un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau. Ainsi la solution saturée de sel marin ne bout qu'à 108°,4 ; la solution saturée d'azotate de potassium ne bout qu'à 115°,9 ; enfin la solution saturée de chlorure de calcium ne bout qu'à 179°,5.

Action de la chaleur sur les sels. — Les sels hydratés perdent leur eau lorsqu'on les chauffe. Ordinairement une température de 100° suffit pour expulser l'eau de cristallisation. Quelques sels fondent dans cette eau avant de la perdre : ils sont si solubles dans l'eau chaude, qu'ils se dissolvent dans l'eau qui les constituait, à froid, à l'état de cristaux. C'est ce qu'on nomme la *fusion aqueuse.*

Un grand nombre de sels anhydres fondent lorsqu'ils sont exposés à une chaleur intense : c'est ce qu'on nomme la *fusion ignée.*

La chaleur exerce une action décomposante sur une foule de sels. A cet égard il est difficile de donner des règles générales. On peut dire seulement que la stabilité des sels dépend de trois conditions, savoir : le degré de fixité de l'acide correspondant, la stabilité de l'oxyde, l'énergie de l'affinité qui les porte l'un vers l'autre pour former le sel.

Ainsi les sels formés par des acides décomposables par la chaleur se décomposent eux-mêmes à une température élevée. Il en est ainsi des chlorates, des perchlorates, des azotates. Parmi les sulfates, les uns sont décomposables, les autres sont fixes. Ces derniers sont ceux de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de plomb, etc. Les oxydes correspondants, savoir ; la potasse, la soude, la baryte, etc., sont des bases fixes et possèdent

une affinité puissante pour l'acide sulfurique. Voilà pourquoi leurs sulfates sont stables.

La plupart des carbonates sont décomposables par la chaleur : en effet, l'affinité de l'acide carbonique pour les bases est faible en général. Elle est forte, exceptionnellement, pour les bases alcalines. Voilà pourquoi les carbonates alcalins et celui de baryum résistent à l'action de la chaleur.

Action de l'électricité sur les sels. — Lorsqu'un courant traverse la solution aqueuse d'un sel, celui-ci est décomposé. Le métal se rend au pôle négatif, l'autre élément du sel se rend au pôle positif. Cet autre élément peut être un corps simple électro-négatif, tel que le chlore, ou un groupe oxygéné, c'est-à-dire un groupe d'atomes dont quelques-uns sont de l'oxygène.

Expérience. 1° Dans un tube en U (*fig.* 96) nous avons introduit une solution de chlorure de cuivre. Dans chaque branche, une lame de platine plonge dans le liquide. Ces lames, mises en communication, à l'aide de fils conducteurs, avec les deux pôles d'une pile, constituent l'une l'électrode négative, l'autre l'électrode positive. Le courant passe, et nous voyons aussitôt le cuivre électro-positif se déposer sur l'électrode négative, le chlore électro-négatif se dégager autour de l'électrode positive. Une partie de ce chlore se combine avec le métal pour former du chlorure de platine en vertu d'une action secondaire. L'action principale, c'est-à-dire la décomposition du chlorure de cuivre par la pile est représentée par l'équation suivante :

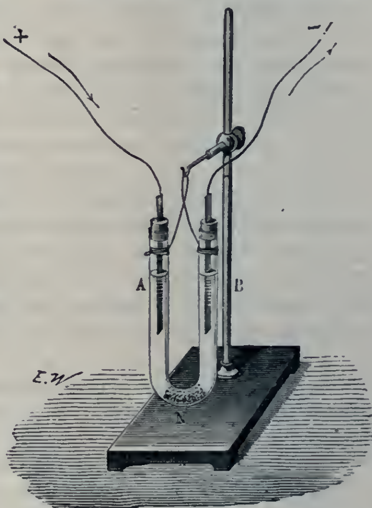
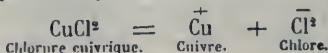


Fig. 96.

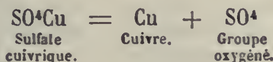


$$CuCl^2 = \overset{+}{Cu} + \overline{Cl^2}$$

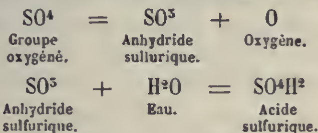
Chlorure cuivrique. Cuivre. Chlore.

2° Remplaçons le chlorure cuivrique par le sulfate cuivrique. Le courant décomposera ce sel en cuivre qui se déposera sur l'électrode négative et en SO^4 qui se portera sur l'électrode positive. Là ce groupe oxygéné, qui n'offre aucune stabilité, se dédouble en SO^3 qui, fixant de l'eau, formera de l'acide sulfurique, et en O qui se dégage autour de l'électrode positive.

Ce dédoublement de SO^4 constitue une action secondaire. L'action principale qui s'accomplit par le travail du courant est exprimée par l'équation suivante :

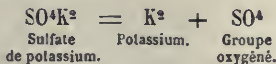


Les actions secondaires sont les suivantes :



3° Soumettons maintenant à l'action du courant du sulfate de potassium. Une solution de ce sel, colorée par du sirop de violettes, se trouve dans le tube en U. Dès que le courant y passe, nous voyons des bulles de gaz se dégager autour des deux électrodes. De l'oxygène devient libre autour de l'électrode positive, comme dans le cas précédent ; en même temps le liquide qui remplit cette branche se colore en rouge : c'est l'indice de la présence de l'acide sulfurique formé autour de l'électrode positive.

Le gaz qui se dégage autour de l'électrode négative est de l'hydrogène : il provient de l'action secondaire qu'exerce sur l'eau le potassium qui s'est porté au pôle négatif. Il s'est formé ainsi de la potasse caustique qui a verdi le sirop de violettes. L'action principale qui s'est accomplie par le courant est donc exprimée comme dans le cas précédent par l'équation :



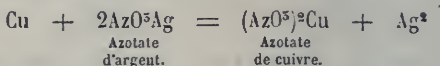
Le métal électro-positif s'est porté au pôle négatif ; le groupe oxygéné électro-négatif s'est porté au pôle positif. Mais ces deux éléments ainsi séparés ont provoqué ou éprouvé des actions secondaires

indépendantes du travail de la pile. Le potassium a décomposé l'eau, le groupe oxygéné s'est dédoublé comme il a été dit précédemment.

On voit par ces exemples que les sels, quelle que soit leur nature, éprouvent le même genre de décomposition lorsqu'on les soumet à l'action de la pile. Ils se partagent en deux éléments. Le premier est électro-positif et se rend au pôle négatif, c'est le métal. Le second est électro-négatif et se rend au pôle positif, que ce soit un corps simple tel que le chlore, ou un groupe oxygéné tel que SO^4. Et l'on voit que de tels groupes jouent dans les sels oxygénés exactement le même rôle que le chlore dans les chlorures. Telle est l'action principale, c'est-à-dire la décomposition due au travail de la pile, décomposition qu'on nomme *électrolyse*.

Action des métaux sur les sels. — Les métaux peuvent se déplacer les uns les autres de leurs solutions salines.

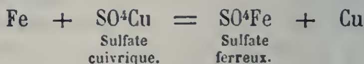
Expériences. 1° Dans une solution d'azotate d'argent, on plonge une lame de cuivre : le cuivre précipite l'argent et entre en solution sous forme d'azotate de cuivre.



$$Cu + 2AzO^3Ag = (AzO^3)^2Cu + Ag^2$$

Azotate d'argent. — Azotate de cuivre.

2° Dans une solution de sulfate de cuivre, on plonge une lame de fer : celle-ci se recouvre à l'instant d'une couche de cuivre métallique et le fer entre en dissolution sous forme de sulfate.



$$Fe + SO^4Cu = SO^4Fe + Cu$$

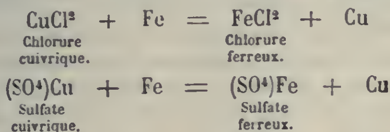
Sulfate cuivrique. — Sulfate ferreux.

3° Dans une solution étendue d'acétate de plomb, on plonge une lame de zinc autour de laquelle sont enroulés des fils de laiton (alliage de zinc et de cuivre). Le zinc va déplacer lentement le plomb qui s'attachera en lamelles brillantes sur les fils de laiton. Ceux-ci finissent par prendre l'aspect de feuilles de fougère et portent alors le nom d'*arbre de Saturne*.

Nous avons déjà appelé l'attention sur ces phénomènes de déplacement des métaux les uns par les autres (p. 19). Richter, de Berlin, qui les étudia en 1792, a remarqué le premier que les métaux se déplacent ainsi de leurs solutions salines, sans que l'état de neutralité de ces dernières soit troublé. Un sel neutre étant précipité par un métal, il en résulte un nouveau sel neutre. Le sulfate ferreux, formé

par l'action du fer sur le sulfate cuivrique, est neutre comme celui-ci.

Remarquons encore que les chlorures se comportent à cet égard comme les sels proprement dits. Le fer déplace le cuivre du chlorure, comme il déplace le cuivre du sulfate. Dans le premier cas, il se porte sur Cl^2, dans le second sur SO^4 et, dans cette circonstance encore, ce dernier groupe se comporte comme le chlore.



$$\underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{CuCl^2} + Fe = \underset{\text{Chlorure ferreux.}}{FeCl^2} + Cu$$

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{(SO^4)Cu} + Fe = \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{(SO^4)Fe} + Cu$$

Le tableau suivant indique l'ordre d'après lequel les métaux précipitent les solutions salines.

SELS DONT LES SOLUTIONS SONT PRÉCIPITABLES PAR CERTAINS MÉTAUX.

Sels d'étain		réduits par le fer et le zinc.
Sels d'antimoine		
Sels de bismuth		
Sels de plomb		
Sels de cuivre		
Sels de mercure	réduits par le fer et le zinc et par tous les métaux qui précèdent.	
Sels d'argent Sels de platine Sels d'or	réduits par le fer, le zinc, le manganèse, le cobalt et tous les métaux qui précèdent.	

LOIS DE BERTHOLLET.

Pour terminer cette étude générale des sels, il nous reste à indiquer les faits relatifs à l'action qu'exercent sur eux les acides et les bases et à l'action réciproque des sels eux-mêmes. Ces faits ont été principalement établis et discutés par Berthollet, qui a fait ressortir, dans ces fortes études, l'influence des conditions physiques, telles que l'insolubilité et la volatilité, sur la marche des décompositions chimiques.

Action des acides sur les sels. — Lorsqu'on ajoute à un sel métallique un acide, c'est-à-dire un sel d'hydrogène, ce dernier tend

à échanger ses éléments avec le premier, de telle sorte qu'il se forme un nouveau sel métallique et un nouvel acide.

Expérience. J'ajoute de l'acide sulfurique à de l'azotate de potassium en poudre, et je vois ce dernier se dissoudre, en partie, à froid; il s'est formé du sulfate acide de potassium et de l'acide azotique.



AzO^3K	+	SO^4H^2	=	AzO^3H	+	SO^4KH
Azotate de potassium.		Acide sulfurique.		Acide azotique.		Sulfate acide de potassium.

Mais il s'en faut que cette réaction soit complète. Si puissant qu'il soit, l'acide sulfurique ne parvient pas à décomposer, à froid, la totalité de l'azotate de potassium; une portion de ce dernier demeure inaltérée en présence d'un excès d'acide sulfurique, de telle sorte que la liqueur épaisse et fumante que nous avons formée renferme en réalité deux acides et deux sels, savoir :

De l'acide sulfurique.
De l'acide azotique.
Du sulfate acide de potassium.
De l'azotate de potassium.

Les choses se passent ici comme si deux acides étaient en présence d'une seule base. Il s'établit une lutte entre eux; ils tendent à se partager la base, qui est la potasse, de telle sorte que chacun en sature une portion.

La décomposition de l'azotate de potassium par l'acide sulfurique n'est donc pas complète; elle s'arrête au moment où l'acide azotique mis en liberté peut lutter avec l'acide sulfurique pour le partage de la base. Il s'établit alors un état d'équilibre entre les deux acides, qui demeurent en présence des deux sels.

Mais cet état d'équilibre est instable, et diverses circonstances peuvent le troubler.

Je chauffe le mélange acide; le voilà qui dégage des vapeurs blanches abondantes. C'est de l'acide azotique qui se volatilise. Mais l'acide sulfurique, devenant ainsi prépondérant dans le mélange, va décomposer une nouvelle portion de l'azotate de potassium, et, si l'acide azotique mis en liberté continue à se volatiliser sous l'influence de la chaleur, il est clair que rien ne pourra plus s'opposer à la décomposition complète de l'azotate de potassium par l'acide sulfurique. L'acide azotique, qui seul empêchait, par sa présence, cette décomposition totale, s'est pour ainsi dire dérobé.

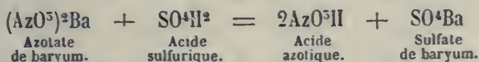
Telle est l'influence de la *volatilité* ou de l'*état gazeux* sur la

marche des décompositions ; elle se fait sentir au plus haut degré pour des acides plus volatils que l'acide azotique, tels que les acides carbonique et sulfureux. Nous savons que les carbonates et les sulfites sont facilement et entièrement décomposés par les acides énergiques.

Si la volatilité des acides favorise ainsi la décomposition de leurs sels, l'*insolubilité* peut jouer un rôle analogue.

Expériences. 1° Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution de silicate de potassium ; j'obtiens immédiatement un précipité gélatineux d'acide silicique, en même temps qu'il se forme du chlorure de potassium. La décomposition est complète, car l'acide silicique est insoluble.

2° Dans une solution d'azotate de baryum, je verse de l'acide sulfurique ; j'obtiens immédiatement un précipité de sulfate de baryum, en même temps que de l'acide azotique est mis en liberté.



$$(AzO^3)^2Ba + SO^4H^2 = 2AzO^3H + SO^4Ba$$

(AzO³)²Ba	SO⁴H²	2AzO³H	SO⁴Ba
Azotate de baryum.	Acide sulfurique.	Acide azotique.	Sulfate de baryum.

La décomposition est complète, car le sulfate de baryum est insoluble.

Dans ces deux réactions, le partage de la base entre les deux acides ne peut pas s'effectuer par la raison qu'un des produits se dérobe par son insolubilité. Dans le premier cas, c'est l'acide nouvellement formé qui se précipite ; dans le second, c'est le sel nouvellement formé qui se dépose à l'état insoluble.

Influence de la masse. Une dernière circonstance peut influer sur la marche de ces décompositions : c'est la *masse* des corps qui sont en présence.

En traitant, dans la première expérience, l'azotate de potassium par l'acide sulfurique, nous avons ajouté ce dernier en quantité suffisante pour produire la double décomposition. Si nous en avions ajouté un grand excès, il est clair qu'il serait devenu prépondérant dans le mélange et qu'il eût déplacé une portion plus considérable d'acide azotique.

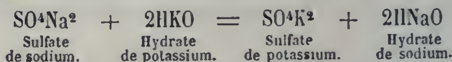
Cette influence de la masse se fait sentir pour des acides très-faibles et leur permet de déplacer des acides plus puissants qu'eux. Introduisez une petite quantité de phosphate tricalcique dans de l'eau chargée d'acide carbonique, ce dernier, suppléant à son énergie par sa masse, enlèvera au phosphate une portion de sa base. Il se

formera du bicarbonate calcique et du phosphate acide de calcium, tous deux solubles.

Telle est, d'après Berthollet, l'influence de l'insolubilité et de la volatilité sur les phénomènes de double décomposition ; telle est, d'un autre côté, l'influence de la masse. Les mêmes conditions interviennent de la même manière dans les réactions que nous allons étudier.

Action des bases sur les sels. — Nous ne considérerons ici que l'action des bases solubles, c'est-à-dire des hydrates alcalins.

Expériences. 1° Je verse une solution de potasse caustique dans une solution de sulfate de sodium. Rien ne se produit en apparence; mais, conformément au principe de partage que nous avons établi plus haut, il est probable que la potasse aura mis en liberté une certaine quantité de soude caustique.



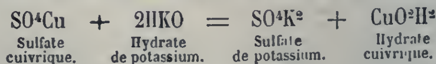
$$SO^4Na^2 + 2HKO = SO^4K^2 + 2HNaO$$

SO^4Na^2	$2HKO$	SO^4K^2	$2HNaO$
Sulfate de sodium.	Hydrate de potassium.	Sulfate de potassium.	Hydrate de sodium.

Mais cette décomposition n'a pu être complète et la liqueur doit renfermer quatre corps, savoir :

Du sulfate de sodium.
Du sulfate de potassium.
De l'hydrate de sodium.
De l'hydrate de potassium.

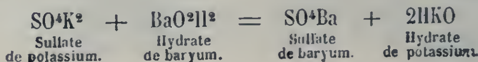
2° Si, dans une solution de sulfate de cuivre, je verse de la potasse caustique, j'obtiens un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique. Ici la décomposition est complète, grâce à l'insolubilité de l'hydrate cuivrique, qui ne peut entrer en partage avec la potasse.



$$SO^4Cu + 2HKO = SO^4K^2 + CuO^2H^2$$

SO^4Cu	$2HKO$	SO^4K^2	CuO^2H^2
Sulfate cuivrique.	Hydrate de potassium.	Sulfate de potassium.	Hydrate cuivrique.

3° Si, dans une solution de sulfate potassique, je verse une solution d'hydrate de baryum, il se forme un précipité de sulfate de baryum, et de la potasse caustique reste en solution. Dans ce cas encore, la décomposition est complète, grâce à l'insolubilité du sulfate de baryum. La potasse ne peut entrer en partage avec la baryte, car celle-ci se dérobe tout entière à l'état de sulfate insoluble.



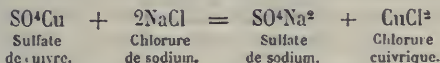
$$SO^4K^2 + BaO^2H^2 = SO^4Ba + 2HKO$$

SO^4K^2	BaO^2H^2	SO^4Ba	$2HKO$
Sulfate de potassium.	Hydrate de baryum.	Sulfate de baryum.	Hydrate de potassium.

Action des sels sur les sels. — Elle découle naturellement des principes que nous venons de poser en traitant de l'action des acides sur les sels. De fait, ces derniers possèdent la même constitution que les acides et doivent donner naissance, en réagissant sur les sels, à des phénomènes du même ordre. Ce sont des échanges d'éléments, des doubles décompositions, qui se produisent et qui vont plus ou moins loin, suivant les conditions physiques des corps qui prennent naissance, et aussi suivant la masse relative des corps qui réagissent.

Considérons en premier lieu l'action réciproque des sels solubles.

Expériences. 1° Dans la solution bleue du sulfate cuivrique, je verse une solution de chlorure de sodium ; il ne se forme point de précipité, mais la liqueur prend une teinte verte. Cette couleur est celle du chlorure cuivrique, et je puis supposer que ce sel s'est formé par l'action réciproque du chlorure de sodium sur le sulfate cuivrique.



SO^4Cu	+	$2NaCl$	=	SO^4Na^2	+	$CuCl^2$
Sulfate de cuivre.		Chlorure de sodium.		Sulfate de sodium.		Chlorure cuivrique.

Mais cet échange d'éléments entre le sulfate cuivrique et le chlorure de sodium s'arrête avant que la décomposition de ces deux sels soit complète. Une partie de l'un et de l'autre demeure inaltérée en présence des deux corps qui se sont formés. La liqueur verte que nous avons obtenue renferme donc, en réalité, quatre sels, savoir :

Du sulfate cuivrique,
Du chlorure sodique,
Du sulfate sodique,
Du chlorure cuivrique.

Les proportions respectives dans lesquelles ces sels existent dans le mélange dépendent de diverses circonstances. M. Malaguti a démontré que, dans des cas de ce genre, c'est l'énergie des affinités des acides pour les bases qui règle la décomposition. L'acide le plus énergique tend à s'emparer de la base la plus puissante, et la proportion du sel ainsi formé demeure prédominante dans le mélange. Ainsi il s'établit entre les éléments en présence une sorte de lutte, dans laquelle les plus forts l'emportent, sans que néanmoins les plus faibles soient annihilés. Ce conflit aboutit à un état d'équilibre qui ne serait troublé que si l'un des produits venait à se soustraire,

par son insolubilité, à l'action des autres. Cette dernière condition se réalise dans les expériences suivantes.

2° Je verse dans la solution bleue du sulfate cuivrique, du chlorure de baryum; il se forme immédiatement un précipité de sulfate barytique et du chlorure cuivrique, qui colore la liqueur en vert.



$$SO^4Cu + BaCl^2 = SO^4Ba + CuCl^2$$

Ici la décomposition est complète en raison de l'insolubilité du sulfate de baryum.

3° Une solution concentrée de chlorure de sodium ne détermine aucun trouble dans une solution concentrée de sulfate de magnésium. Pourtant nous devons admettre qu'il y a échange d'éléments et que la liqueur renferme quatre sels, savoir :

Du sulfate de magnésium,
Du chlorure de sodium,
Du sulfate de sodium,
Du chlorure de magnésium.

Si l'on expose cette solution à l'action d'un froid intense, elle laissera déposer, en effet, des cristaux de sulfate de sodium, tandis que du chlorure de magnésium restera en solution (Balard). Des quatre sels qui sont en présence, le sulfate de sodium est le moins soluble : il se dépose, et dès ce moment la double décomposition continue dans le même sens jusqu'à ce que la plus grande partie du sulfate de magnésium ait disparu de la solution.

Ajoutons que si l'on opère par la voie sèche et à une température élevée, la volatilité des produits qui peuvent prendre naissance exerce sur la marche des réactions une influence analogue à celle que nous venons de signaler pour l'insolubilité.

Que l'on chauffe au bain de sable un mélange intime de sulfate mercurique et de chlorure de sodium, on voit se former, à la voûte du matras, un sublimé de chlorure mercurique.

Action des sels solubles sur les sels insolubles.— Pour compléter cet exposé, il nous reste à indiquer d'une manière sommaire, l'action que les sels solubles exercent sur les sels insolubles. Elle est analogue à celle que nous venons d'étudier, c'est-à-dire

qu'elle est caractérisée par un échange d'éléments qui tend à s'établir. Bornons-nous à un seul exemple.

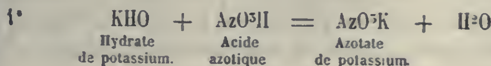
Expérience. Si l'on fait bouillir pendant longtemps une solution de carbonate de sodium avec du sulfate de baryum, on constate que ce sel éprouve une décomposition partielle. Il se convertit en carbonate de baryum, insoluble comme le sulfate, et la solution se charge d'une certaine quantité de sulfate de sodium.

Remarques sur les lois de Berthollet. — Nous avons exposé dans les pages précédentes les idées de Berthollet concernant l'influence qu'exercent les conditions physiques sur le partage des éléments des sels, idées que le temps n'a pas entièrement respectées ; car l'influence des conditions physiques dont il s'agit a été exagérée. Il résulte des recherches récentes de M. Berthelot que la condition maîtresse qui gouverne ces phénomènes sont les effets thermiques auxquels ils donnent lieu. En thèse générale, on peut dire que les échanges de bases et d'acides s'accomplissent dans le sens du plus grand dégagement de chaleur, sans qu'on puisse considérer pourtant cette loi comme s'appliquant à tous les cas. En effet, elle est troublée souvent par des phénomènes secondaires, formation de sels acides ou de sels doubles, dissociation de certains sels par l'eau en acides et bases libres, etc. L'influence des conditions physiques, si bien analysée par Berthollet, intervient partiellement, mais elle est d'ordre secondaire.

En terminant ces études, nous donnons quelques indications sur la composition et les propriétés des genres de sels les plus importants, qui sont les azotates, les sulfates et les carbonates.

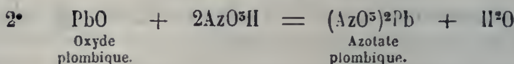
AZOTATES.

Composition. — L'acide azotique étant AzO^3H, les azotates renferment le groupe oxygéné (AzO^3) uni à un métal qui remplace l'hydrogène de l'acide. Ils renferment un ou plusieurs groupes AzO^3, suivant la nature du métal ou, si l'on veut, de l'oxyde qui a saturé l'acide azotique. Exemple :

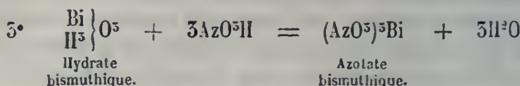


1° $KHO + AzO^3H = AzO^3K + H^2O$

Hydrate de potassium. — Acide azotique — Azotate de potassium.



2° $PbO + 2AzO^3H = (AzO^3)^2Pb + H^2O$
Oxyde plombique. — Azotate plombique.



3° $\left.\begin{matrix}Bi\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3AzO^3H = (AzO^3)^3Bi + 3H^2O$
Hydrate bismuthique. — Azotate bismuthique.

Nous bornant à ces exemples, nous constatons :

1° Que le potassium, de même qu'il s'unit à 1 atome de chlore pour former du chlorure de potassium KCl, s'unit à un groupe AzO^3 pour former de l'azotate de potassium.

2° Que le plomb qui s'unit à 2 atomes de chlore pour former du chlorure de plomb, $PbCl^2$, s'unit aussi à deux groupes (AzO^3), pour former de l'azotate de plomb.

3° Que le bismuth, qui s'unit à 3 atomes de chlore pour former du chlorure de bismuth, $BiCl^3$, s'unit aussi à 3 groupes (AzO^3), pour former de l'azotate de bismuth.

Dans le chlorure $Cl\overset{\prime}{K}$ le potassium est monoatomique.
Dans le chlorure $Cl^2\overset{\prime\prime}{Pb}$ le plomb est diatomique.
Dans le chlorure $Cl^3\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$ le bismuth est triatomique.

Dans les azotates, ces 3 métaux jouent le même rôle que dans le chlorure, et nous pouvons dire, d'une manière générale, que les azotates métalliques renferment un métal uni à autant de fois (AzO^3) que ce métal compte d'atomicités.

Le potassium monoatomique est uni à. . AzO^3 dans $(AzO^3)\overset{\prime}{K}$.
Le plomb diatomique. . . . . $2AzO^3$ dans $(AzO^3)^2\overset{\prime\prime}{Pb}$.
Le bismuth triatomique. . . . . $3AzO^3$ dans $(AzO^3)^3\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$.

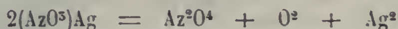
Telle est la loi de composition des azotates.

Propriétés. — Tous les azotates sont solubles dans l'eau. Quelques-uns se déposent de leurs solutions à l'état de cristaux hydratés. Tel est l'azotate cuivrique qui cristallise avec 6 molécules d'eau à une basse température.

D'autres se déposent en cristaux anhydres. Tels sont les azotates de potassium, de sodium, de baryum, de plomb, d'argent.

Tous les azotates sont décomposables par la chaleur et les produits de cette décomposition varient avec la nature de l'azotate et la température. Ainsi, l'azotate de potassium donne d'abord de l'a-

zotite qui finit par se décomposer lui-même en azote, oxygène et oxyde de potassium. Les azotates de baryum, de plomb, donnent du peroxyde d'azote, de l'oxygène et un résidu d'oxyde. L'azotate d'argent donne du peroxyde d'azote, de l'oxygène et un résidu de métal.

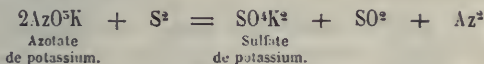


$$2(AzO^3)Ag = Az^2O^4 + O^2 + Ag^2$$

On le voit, tous les azotates laissent dégager de l'oxygène, lorsqu'on les chauffe. Riches en oxygène ils en constituent une source abondante : aussi sont-ils réduits facilement par tous les corps qui ont pour cet élément une grande affinité.

Le soufre, le charbon, le phosphore, certains métaux s'oxydent avec énergie lorsqu'on les chauffe avec les azotates

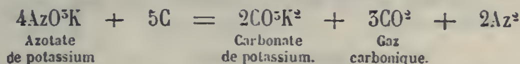
Expériences 1° Chauffons du soufre avec de l'azotate de potassium; il se formera du sulfate de potassium; il se dégagera du gaz sulfureux et de l'azote.



$$2AzO^3K + S^2 = SO^4K^2 + SO^2 + Az^2$$

Azotate de potassium. — Sulfate de potassium.

2° Je projette de l'azotate de potassium en poudre sur un charbon ardent, le sel fond et active la combustion du charbon en produisant une vive déflagration. Il fuse, comme on dit. Il se forme du carbonate et il se dégage du gaz carbonique et de l'azote.



$$4AzO^3K + 5C = 2CO^3K^2 + 3CO^2 + 2Az^2$$

Azotate de potassium — Carbonate de potassium. — Gaz carbonique.

Caractères distinctifs. — Tous les azotates fusent lorqu'on les projette sur un charbon incandescent.

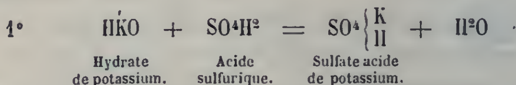
L'acide sulfurique concentré en chasse, à froid déjà, et plus facilement lorsqu'on chauffe, des vapeurs blanches d'acide azotique. Mêlés à de la limaille de cuivre et traités par l'acide sulfurique concentré, ils laissent dégager des vapeurs rouges.

Lorsqu'on ajoute à la solution d'un azotate son volume d'acide sulfurique concentré, et qu'on introduit dans ce mélange un cristal de sulfate ferreux, celui-ci se colore rapidement en brun et communique cette couleur à la liqueur elle-même. Dans cette réaction très-sensible, l'acide azotique est réduit par le sulfate ferreux à l'état de bioxyde d'azote, lequel colore l'excès de sel ferreux en brun (p. 160).

La solution d'un azotate, additionnée d'acide sulfurique, décolore la solution de sulfate d'indigo lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition.

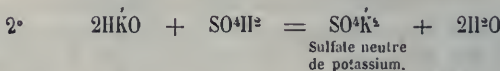
SULFATES.

Composition. — L'acide sulfurique SO^4H^2 renferme deux atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par un métal. Il se forme un sulfate neutre lorsque tous deux sont remplacés par une quantité équivalente de métal. Il se forme un sulfate acide lorsqu'un seul de ces atomes d'hydrogène est remplacé par un seul atome de métal. L'hydrogène de l'acide est enlevé par l'oxygène des oxydes ou des hydrates qui viennent saturer plus ou moins complétement l'acide sulfurique. Il peut se présenter plusieurs cas :



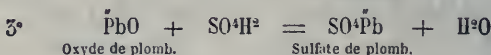
1° $H\overset{\prime}{K}O + SO^4H^2 = SO^4\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right. + H^2O$

Hydrate de potassium. — Acide sulfurique. — Sulfate acide de potassium.



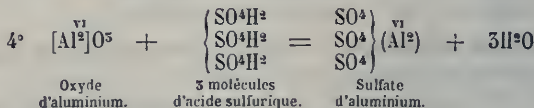
2° $2H\overset{\prime}{K}O + SO^4H^2 = SO^4\overset{\prime}{K}^2 + 2H^2O$

Sulfate neutre de potassium.



3° $\overset{\prime\prime}{Pb}O + SO^4H^2 = SO^4\overset{\prime\prime}{Pb} + H^2O$

Oxyde de plomb. — Sulfate de plomb.



4° $[\overset{vi}{Al^2}]O^3 + \left\{\begin{matrix}SO^4H^2\\SO^4H^2\\SO^4H^2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}SO^4\\SO^4\\SO^4\end{matrix}\right\}(\overset{vi}{Al^2}) + 3H^2O$

Oxyde d'aluminium. — 3 molécules d'acide sulfurique. — Sulfate d'aluminium.

Ces exemples nous font voir que tous les sulfates renferment le groupe (SO^4) qui est uni dans l'acide sulfurique à 2 atomes d'hydrogène. Ce groupe est diatomique : il faut donc que dans les sulfates il soit uni à une quantité de métal représentant 2 atomes d'hydrogène. Il est uni :

1° A un atome d'un métal monoatomique et à un atome d'hydrogène dans les sulfates acides $SO^4\left\{\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right.$.

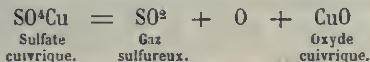
2° A 2 atomes d'un métal monoatomique dans les sulfates neutres SO^4R^2.

3° A 1 atome d'un métal diatomique dans les sulfates neutres SO^4R.

Ces cas sont très-simples. Il n'en est pas ainsi du quatrième où nous considérons la saturation de l'acide sulfurique par un oxyde R^2O^3, tel que l'oxyde ferrique ou aluminique. Chacun des trois atomes d'oxygène de l'oxyde R^2O^3, enlevant H^2 à une molécule de SO^4H^2 il en résulte que le métal qui était combiné à $3O''$ va s'unir maintenant à $3(SO^4)''$. Les 2 atomes de métal R^2 qui se sont substitués à $3\ H^2$ dans 3 molécules de SO^4H^2 équivalent donc à 6 atomes d'hydrogène. Ils sont hexatomiques, ce qu'on marque par l'indice ^{VI}.

Propriétés. — Les sulfates sont généralement solubles dans l'eau. Ceux de baryum, de strontium, de plomb sont insolubles. Les sulfates de calcium, d'argent et le sulfate mercureux sont peu solubles.

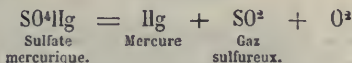
Les sulfates alcalins, ainsi que ceux de calcium, de baryum, de strontium, de magnésium, de plomb sont indécomposables par la chaleur. Les autres se décomposent à une température élevée. Il reste généralement un résidu d'oxyde, tandis qu'il se dégage du gaz sulfureux et de l'oxygène. C'est ainsi que se décomposent, à une chaleur rouge intense, les sulfates de zinc et de cuivre.



$$SO^4Cu = SO^2 + O + CuO$$

Sulfate cuivrique. — Gaz sulfureux. — Oxyde cuivrique.

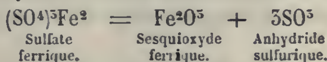
Dans le cas où l'oxyde est réductible par la chaleur, il ne reste que du métal.



$$SO^4Hg = Hg + SO^2 + O^2$$

Sulfate mercurique. — Mercure — Gaz sulfureux.

Les sulfates $(SO^4)^3R^2$ se décomposent à une basse température en dégageant des vapeurs d'acide sulfurique anhydre et en laissant un résidu de sesquioxyde.



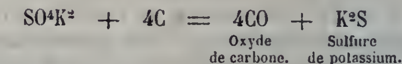
$$(SO^4)^3Fe^2 = Fe^2O^3 + 3SO^3$$

Sulfate ferrique. — Sesquioxyde ferrique. — Anhydride sulfurique.

La réduction des sulfates s'accomplit facilement par l'action des corps avides d'oxygène tels que le charbon.

Expérience. Qu'on chauffe au rouge vif dans une cornue un mélange intime de sulfate de potassium avec un excès de charbon, et qu'on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air, on obtiendra une poudre noire qui, projetée dans l'air, y produira une gerbe d'étin-

celles. C'est le *pyrophore de Gay-Lussac.* Il doit sa propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air au sulfure de potassium très-divisé qu'il renferme et qui attire l'oxygène avec une grande énergie. Le sulfure s'est formé en vertu de la réaction suivante :



$$SO^4K^2 + 4C = 4CO + K^2S$$

Les sulfates de baryum et de calcium se convertissent, de même, en sulfures, par l'action du charbon à une haute température.

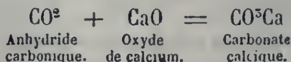
Les autres sulfates se réduisent aussi, dans ces circonstances, mais les produits varient. Il se dégage du gaz carbonique ou de l'oxyde de carbone, du gaz sulfureux, et il reste un résidu d'oxyde ou de métal.

Caractères distinctifs. — Traités par l'acide sulfurique, les sulfates ne dégagent aucun gaz. Ils ne fusent point sur les charbons ardents. Leurs solutions donnent avec l'azotate de baryum un précipité blanc de sulfate de baryum, insoluble dans l'acide azotique. Ce précipité préalablement lavé et séché, étant calciné avec un excès de charbon, laisse un résidu de sulfure de baryum. Ce dernier, humecté d'acide chlorhydrique, dégage de l'hydrogène sulfuré, facile à reconnaître à son odeur.

CARBONATES.

Composition. — L'acide carbonique est bibasique comme l'acide sulfurique. On ne le connaît pas à l'état d'hydrate, et les carbonates se forment par fixation directe de l'anhydride sur les oxydes ou les hydrates métalliques.

Exposez à l'air un morceau de chaux vive, cet oxyde attirera à la fois l'humidité et le gaz carbonique de l'air et se convertira en carbonate :



$$CO^2 + CaO = CO^3Ca$$

Les carbonates renferment donc le groupe CO^3 uni à un métal. Dans l'acide carbonique hydraté, ce groupe serait uni à 2 atomes d'hydrogène. La composition des carbonates les plus simples est donc exprimée par les formules suivantes :

CO^3H^2 acide carbonique hydraté (inconnu).

$CO^3 \left\{ \begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \right.$ carbonates monométalliques (bicarbonates).

$CO^3\overset{\prime}{R}{}^2$ carbonates neutres.

$CO^3\overset{\prime\prime}{M}$ id. id.

Dans ces formules, $\overset{\prime}{R}$ représente un métal monoatomique, tel que le potassium, qui équivaut à 1 atome d'hydrogène, $\overset{\prime\prime}{M}$ un métal diatomique tel que le calcium, qui équivaut à 2 atomes d'hydrogène.

Propriétés. — Les carbonates alcalins sont seuls solubles dans l'eau pure. Les autres y sont insolubles, mais ils se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Les carbonates solubles possèdent une réaction alcaline. Il en est de même des carbonates monométalliques des métaux alcalins, composés qu'on nomme ordinairement bicarbonates, tels que le bicarbonate de potassium, $CO^3 \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right.$.

Tous les carbonates sont décomposables par la chaleur, à l'exception des carbonates alcalins. Dans cette décomposition, il se dégage du gaz carbonique et il reste un résidu d'oxyde ou de métal, si l'oxyde est réductible. C'est ainsi que les carbonates de magnésium, de calcium, de zinc, de plomb, de cuivre, laissent après leur calcination un résidu d'oxyde, le carbonate d'argent un résidu de métal.

Le carbonate de baryum n'est décomposé que très-lentement au rouge blanc. On facilite sa décomposition en le chauffant dans un courant de vapeur d'eau.

Les corps avides d'oxygène agissent sur les carbonates comme sur les oxydes : ils les réduisent lorsque la base est réductible. Telle est l'action du *charbon* sur les carbonates.

Expérience. Qu'on chauffe du carbonate de cuivre avec du charbon, il se dégagera du gaz carbonique et il restera du cuivre métallique.



$$2CO^3Cu + C = 3CO^2 + 2Cu$$

Dans cette expérience, il se dégage du gaz carbonique, car l'oxyde cuivrique est facilement réductible par le charbon. Il n'en est pas de même de l'oxyde de potassium. Aussi le carbonate de potassium n'est-il réduit par le charbon qu'à une très-haute température avec dégagement d'oxyde de carbone.



$$CO^3K^2 + 3C = 3CO + K^2$$

Lorsqu'on chauffe du carbonate de baryum avec du charbon, il se dégagera, de même, du gaz oxyde de carbone, mais il restera un résidu d'oxyde de baryum, car celui-ci est irréductible par le charbon.



$$CO^3Ba + C = 2CO + BaO$$

Le *phosphore* décompose tous les carbonates.

Expérience. 1° Au fond d'un petit tube fermé par un bout, j'ai déposé un morceau de phosphore, puis j'y ai versé du carbonate de sodium bien desséché. Je chauffe au rouge la partie du tube qui renferme ce dernier ; cela fait, si je plonge tout le fond du tube dans la flamme, le phosphore va passer en vapeur sur le carbonate incandescent. Celui-ci sera décomposé, avec formation de phosphate et dépôt de charbon. Après le refroidissement, le contenu du tube sera noir.

2° Au fond d'un creuset A on a placé un petit creuset de terre, contenant du phosphore. Au-dessus du couvercle, percé de trous, de ce dernier creuset, on a disposé des bâtons de craie qui remplissent le grand creuset. On chauffe celui-ci au rouge blanc dans un fourneau à double grille, et quand la craie est arrivée à l'incandescence on y fait arriver de la vapeur de phosphore, en plaçant quelques charbons sur la seconde grille. La craie est rapidement décomposée : il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme un mélange de phosphate et de phosphure calciques.

C'est ce mélange qui sert à la préparation de l'hydrogène phosphoré (p. 174).

Caractères distinctifs. — Traités par l'acide sulfurique, les carbonates laissent dégager un gaz incolore, incombustible, éteignant les corps en combustion et troublant l'eau de chaux.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX.

Nous avons étudié, dans les pages précédentes, la composition et les propriétés générales des combinaisons métalliques. Cette étude nous a révélé dans les métaux des aptitudes très-diverses, une puissance de combinaison qui est variable et qui se manifeste par le nombre plus ou moins grand d'autres atomes que ces métaux peuvent attirer. A cet égard, ces derniers présentent des différences analogues à celles que nous avons signalées pour les métalloïdes.

En les comparant entre eux, on en découvre quelques-uns qui se rapprochent par la structure atomique de leurs combinaisons, et qu'on est autorisé, en conséquence, à réunir en un seul groupe. On arrive ainsi à partager les métaux en familles analogues à celles que M. Dumas a établies le premier pour les métalloïdes, et l'on voit que la composition générale des composés métalliques fournit les éléments d'une classification naturelle des métaux. Pourtant, si le principe est excellent, son application soulève des difficultés que la science n'a pas résolues complétement. En conséquence, nous nous bornerons à quelques indications très-sommaires sur ce sujet.

Il est un certain nombre de métaux qui sont incapables de fixer plus d'un atome de chlore, de brome, d'iode. Les composés ainsi formés répondent donc, dans leur constitution atomique, aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. Si l'on compare le chlorure de potassium ou le chlorure d'argent à l'acide chlorhydrique, on voit qu'un atome de potassium ou un atome d'argent y occupe, pour ainsi dire, la place que l'atome d'hydrogène occupe dans l'acide chlorhydrique. Les atomes du potassium et de l'argent équivalent donc à ceux de l'hydrogène, quant à leur puissance de combinaison. Les autres métaux alcalins, tels que le sodium, le lithium, sont dans le même cas, et font partie du même groupe. Leurs chlorures, bromures, iodures, qu'on a réunis dans le tableau suivant, possèdent une composition analogue.

MÉTAUX MONOATOMIQUES.	CHLORURES MONOATOMIQUES.	BROMURES MONOATOMIQUES.	IODURES MONOATOMIQUES.
	ClH	$\mathrm{Br}\acute{\mathrm{H}}$	$\mathrm{I}\acute{\mathrm{H}}$
Potassium $\acute{\mathrm{K}}$	$\mathrm{Cl}\acute{\mathrm{K}}$	$\mathrm{Br}\acute{\mathrm{K}}$	$\mathrm{I}\acute{\mathrm{K}}$
Sodium $\acute{\mathrm{N}}\mathrm{a}$.	$\mathrm{Cl}\acute{\mathrm{N}}\mathrm{a}$	$\mathrm{Br}\acute{\mathrm{N}}\mathrm{a}$	$\mathrm{I}\acute{\mathrm{N}}\mathrm{a}$
Lithium $\acute{\mathrm{L}}\mathrm{i}$.	$\mathrm{Cl}\acute{\mathrm{L}}\mathrm{i}$	$\mathrm{Br}\acute{\mathrm{L}}\mathrm{i}$	$\mathrm{I}\acute{\mathrm{L}}\mathrm{i}$
Argent $\acute{\mathrm{A}}\mathrm{g}$	$\mathrm{Cl}\acute{\mathrm{A}}\mathrm{g}$	$\mathrm{Br}\acute{\mathrm{A}}\mathrm{g}$	$\mathrm{I}\acute{\mathrm{A}}\mathrm{g}$

Leurs oxydes correspondent à l'eau. Ils renferment 2 atomes de métal pour 1 atome d'oxygène. Leurs sulfures correspondent à

l'hydrogène sulfuré. Ils renferment 2 atomes de métal pour un atome de soufre. Des oxydes et des sulfures on peut rapprocher les hydrates et sulfhydrates qui possèdent une constitution atomique analogue.

Type H^2O		Type H^2S	
OXYDES.	HYDRATES.	MONOSULFURES.	SULFHYDRATES
$\overset{\prime}{K}{}^2O$	$\overset{\prime}{K}HO$	$\overset{\prime}{K}{}^2S$	$\overset{\prime}{K}HS$
$\overset{\prime}{Na}{}^2O$	$\overset{\prime}{Na}HO$	$\overset{\prime}{Na}{}^2S$	$\overset{\prime}{Na}HS$
$\overset{\prime}{Ag}{}^2O$	»	$\overset{\prime}{Ag}{}^2S$	»

De même, les sels formés par ces métaux, possèdent une composition semblable. Il en est ainsi pour les azotates ou les sulfates que nous prendrons pour exemples.

Acide azotique AzO^3H	Acide sulfurique SO^4H^2	
AZOTATES	SULFATES	SULFATES ACIDES
$AzO^3\overset{\prime}{K}$	$SO^4\overset{\prime}{K}{}^2$	$SO^4\overset{\prime}{K}H$
AzO^3Na	$SO^4\overset{\prime}{Na}{}^2$	SO^4NaH
$AzO^3\overset{\prime}{Ag}$	$SO^4\overset{\prime}{Ag}{}^2$	»

On le voit, dans toutes ces combinaisons, les métaux dont il s'agit remplacent l'hydrogène, atome par atome ; ils possèdent la même puissance de combinaison que ce gaz : on les qualifie de *monoatomiques*.

D'autres métaux manifestent une puissance de combinaison double : un atome de ces métaux est capable de remplacer 2 atomes d'hydrogène. Il peut se combiner, par conséquent, avec deux atomes de chlore, de brome, d'iode, avec 1 atome d'oxygène, 1 atome de soufre. Dans les chlorures de ces métaux, les deux atomicités qui résident dans le métal sont satisfaites par les deux atomicités qui résident dans 2 atomes de chlore. Dans les oxydes, les deux atomicités qui résident dans un atome de métal, sont satisfaites par les 2 atomicités (unités d'affinité) qui résident dans un atome d'oxygène. On nomme ces métaux *diatomiques*. Ils sont fort nombreux, et peuvent être partagés en plusieurs groupes. Un des plus naturels comprend le baryum, le strontium, le calcium, le plomb ; le tableau suivant comprend les principales combinaisons de ces métaux.

MÉTAUX DIATOMIQUES.		CHLORURES.	OXYDES.	AZOTATES.	SULFATES.
		$2HCl$	H^2O	$2AzO^3H$	SO^4H^2
Baryum. . .	$\overset{''}{Ba}$	$\overset{''}{Ba}Cl^2$	$\overset{''}{Ba}O$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Ba}$	$SO^4\overset{''}{Ba}$
Strontium. .	$\overset{''}{Sr}$	$\overset{''}{Sr}Cl^2$	$\overset{''}{Sr}O$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Sr}$	$SO^4\overset{''}{Sr}$
Calcium. . .	$\overset{''}{Ca}$	$\overset{''}{Ca}Cl^2$	$\overset{''}{Ca}O$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Ca}$	$SO^4\overset{''}{Ca}$
Plomb. . . .	$\overset{''}{Pb}$	$\overset{''}{Pb}Cl^2$	$\overset{''}{Pb}O$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Pb}$	$SO^4\overset{''}{Pb}$

On sait que les métaux de ce groupe forment avec l'oxygène, non-seulement les protoxydes $\overset{''}{R}O$, mais aussi les bioxydes RO^2. Ils sont donc capables de former deux oxydes, tandis qu'ils ne donnent qu'un seul chlorure $\overset{''}{R}Cl^2$. Ainsi le baryum forme un protoxyde BaO, un bioxyde de BaO^2, un bichlorure $BaCl^2$. On ne connaît pas de tétrachlorure de baryum : Il n'est donc pas probable que le baryum puisse jouer le rôle d'un métal tétratomique. Comment se fait-il que ce métal parvienne à fixer, dans le bioxyde, 2 atomes d'oxygène, alors qu'il est incapable de se combiner avec 4 atomes de chlore qui équivalent à 2 atomes d'oxygène; en d'autres termes, quel est le rôle qu'il joue dans le bioxyde qui semble correspondre au tétrachlorure. On peut admettre qu'il est diatomique dans le bioxyde comme dans le protoxyde, et que la constitution de BaO^2 est analogue à celle du peroxyde d'hydrogène que nous avons indiquée page 86, Les deux atomes d'oxygène perdent deux atomicités en se soudant entre eux : ils en gardent 2 pour fixer le baryum diatomique. Ainsi, dans le protoxyde de baryum O est soudé au baryum par ses deux atomicités ; dans le bioxyde 2O sont unis au métal, chacun par une atomicité. Si, conformément à nos conventions, nous marquons par un trait d'union l'échange de 2 atomicités, nous pourrons représenter de la manière suivante les rapports des atomes dans les protoxydes et dans les bioxydes dont il s'agit.

$$Ba = O \qquad\qquad \begin{matrix} & Ba & \\ O\diagup & & \diagdown O \end{matrix}$$

Protoxyde de baryum — Bioxyde de baryum

(Bioxyde : O - O, chaque O lié au Ba.)

Tels sont les raisonnements à l'aide desquels la théorie parvient à fixer les rapports entre les atomes dans un corps donné.

Mais poursuivons la comparaison entre les métaux qu'on peut qualifier de diatomiques.

Le magnésium, radical de la magnésie, se rattache au calcium, et constitue en quelque sorte le noyau d'une série qu'on nomme magnésienne. Cette série comprend le magnésium, le zinc, le cobalt, le nickel. Le manganèse et le fer d'un côté, et d'un autre côté le cuivre, s'y rattachent par quelques traits de ressemblance. Dans leurs combinaisons les plus stables, et généralement les plus importantes, ces métaux jouent le rôle d'éléments diatomiques. Tous forment des bichlorures $\overset{''}{R}Cl^2$, des oxydes $\overset{''}{R}O$. Mais, par d'autres combinaisons, le manganèse et le fer s'éloignent des autres métaux de ce groupe, pour se rapprocher du chrome et de l'aluminium. Le cuivre, qui tient au magnésium par la série des combinaisons cuivriques, se rapproche du mercure par la série des combinaisons cuivreuses.

Le bismuth (qu'on peut ranger à côté de l'antimoine) et l'or sont des métaux *triatomiques* dans leurs combinaisons les plus importantes. Ils forment des chlorures $\overset{'''}{Bi}Cl^3$,$\overset{'''}{Au}Cl^3$.

Il existe un groupe de métaux qu'on peut qualifier de *tétratomiques* parce qu'ils manifestent 4 atomicités dans leurs principaux composés. Ce sont l'étain, le titane, auxquels on peut rattacher le zirconium. Ils forment des chlorures $\overset{IV}{R}Cl^4$, et des anhydrides $\overset{IV}{R}O^2$. Dans le chlorure stannique $SnCl^4$, l'étain se montre saturé de chlore. Il n'en peut fixer plus de 4 atomes : il est tétratomique dans cette combinaison saturée. Mais il peut se contenter de 2 atomes de chlore, formant ainsi le chlorure stanneux $SnCl^2$. Il n'y est point saturé de chlore, car le bichlorure peut encore en fixer deux atomes. Dans le bichlorure, l'étain ne manifeste que deux atomicités.

De même, le chlorure ferreux $FeCl^2$ peut absorber du chlore pour former du chlorure ferrique. Ce dernier renferme 2 atomes de fer et 6 atomes de chlore. Ces deux atomes de fer existent dans toutes les combinaisons ferriques. Ils sont en possession de 6 atomicités, car ils sont unis dans le chlorure ferrique à 6 atomes de chlore. Ils constituent un couple hexatomique.

Les combinaisons manganiques, chromiques, aluminiques, possèdent la même constitution que les combinaisons ferriques.

COMBINAISONS.	CHLORURES.	OXYDES.	SULFATES.
Ferriques.	Fe^2Cl^6	Fe^2O^3	$(SO^4)^3Fe^2$
Manganiques.	Mn^2Cl^6	Mn^2O^3	$(SO^4)^3Mn^2$
Chromiques.	Cr^2Cl^6	Cr^2O^3	$(SO^4)^3Cr^2$
Aluminiques.	Al^2Cl^6	Al^2O^3	$(SO^4)^3Al^2$

Le tableau suivant donne un aperçu de la constitution des principales combinaisons métalliques. Les métaux que nous avons choisis pour exemples sont d'atomicité diverse. Remarquons qu'on a désigné sous le nom de ferricum le couple de 2 atomes de fer, qui existe dans les combinaisons ferriques.

MÉTAUX.	CHLORURES.	OXYDES.	AZOTATES.	SULFATES.
Métal monoatomique potassium $\overset{\prime}{K}$	$\overset{\prime}{K}Cl$	$\overset{\prime}{K}^2O$	$AzO^3\overset{\prime}{K}$	$SO^4\overset{\prime}{K}^2$
Métal diatomique baryum. . . $\overset{\prime\prime}{Ba}$	$\overset{\prime\prime}{Ba}Cl^2$	$\overset{\prime\prime}{Ba}O$	$(AzO^3)^2\overset{\prime\prime}{Ba}$	$SO^4\overset{\prime\prime}{Ba}$
Métal triatomique bismuth. . . $\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$	$\overset{\prime\prime\prime}{Bi}Cl^3$	$\overset{\prime\prime\prime}{Bi}^2O^3$	$(AzO^3)^3\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$	$(SO^4)^3\overset{\prime\prime\prime}{Bi}^2$
Métal tétratomique étain. . . . $\overset{IV}{Sn}$	$\overset{IV}{Sn}Cl^4$	$\overset{IV}{Sn}O^2$	»	»
Métal hexatomique ferricum. $[\overset{VI}{Fe^2}]$	$[\overset{VI}{Fe}]^2Cl^6$	$[\overset{VI}{Fe^2}]O^3$	$(AzO^3)^6[\overset{VI}{Fe^2}]$	$(SO^4)^3[\overset{VI}{Fe^2}]$

Telles sont les données que la théorie de l'atomicité fournit à la classification des métaux.

POTASSIUM

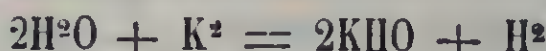
K = 39,1

Découvert par H. Davy en 1807.

Voici, sous la forme globulaire une substance grise, molle, que l'ongle entame facilement. Elle est terne extérieurement ; mais, au moment où on la coupe avec des ciseaux, elle montre une surface brillante. Ce corps est le métal potassium, radical de la potasse.

Expérience. J'en jette un fragment sur l'eau, il rougit aussitôt et tournoie à la surface du liquide, en brûlant avec une flamme violette. Finalement, il disparaît en faisant entendre une petite explosion.

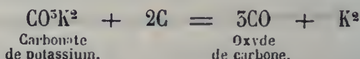
Ce brillant phénomène de combustion est dû à l'énergie avec laquelle le potassium décompose l'eau.



$$2H^2O + K^2 = 2KHO + H^2$$

L'hydrogène mis en liberté s'enflamme au contact du métal incandescent. L'hydrate de potassium formé se dissout dans l'eau à la fin de l'expérience, mais sa température étant très-élevée au moment de la dissolution, et sa combinaison avec l'eau dégageant encore de la chaleur, il en résulte une formation subite de vapeur d'eau qui donne lieu à une petite explosion.

Préparation et propriétés — On prépare aujourd'hui le potassium en décomposant son carbonate par le charbon à une très-haute température.



$$\underset{\text{Carbonate de potassium.}}{CO^3K^2} + 2C = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{3CO} + K^2$$

On calcine le mélange au rouge blanc dans une bouteille en fer et l'on reçoit les vapeurs dans un récipient en cuivre. Le potassium s'y condense en globules ou en masses irrégulières encore imprégnées de charbon et d'une substance noire. Pour le purifier, on le distille dans une cornue de fer, et on le recueille dans un récipient en cuivre rempli d'huile de naphte.

La préparation du potassium est une opération dangereuse. Elle donne lieu à la formation de divers produits accessoires parmi lesquels il faut signaler une substance noire qui fait quelquefois explosion spontanément au contact de l'air.

Le potassium fond à 62°,5 (Bunsen). A la température rouge, il entre en ébullition. Sa vapeur est verte. Exposé à l'air, il en attire l'oxygène avec avidité en même temps qu'il décompose la vapeur aqueuse. A une température peu élevée, il s'enflamme et se convertit en oxyde.

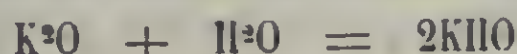
OXYDES DE POTASSIUM.

Le *protoxyde de potassium* K^2O se forme lorsqu'on abandonne des morceaux minces de potassium à l'air sec, ou lorsqu'on chauffe de l'hydrate de potassium avec du potassium.



$$2KHO + K^2 = 2K^2O + H^2$$

C'est une substance d'un blanc grisâtre qui s'unit à l'eau avec une énergie extrême, en formant de l'hydrate de potassium.



$$K^2O + H^2O = 2KHO$$

Il se forme un tétroxyde de potassium K^2O^4 lorsqu'on chauffe du potassium dans un excès d'oxygène.

Ces oxydes sont peu connus.

HYDRATE DE POTASSIUM OU POTASSE CAUSTIQUE

KHO.

Pour préparer ce corps important, on fait bouillir 1 partie de carbonate de potassium avec 12 parties d'eau, et l'on ajoute peu à peu à la liqueur bouillante un lait de chaux, c'est-à-dire de la chaux éteinte, délayée dans l'eau. La chaux s'empare de l'acide carbonique pour former du carbonate insoluble, et la potasse reste en dissolution. La décomposition terminée, on laisse reposer la liqueur, puis on la tire à clair et on l'évapore rapidement. On fond le résidu dans une bassine en argent, et on le coule soit sur des tables

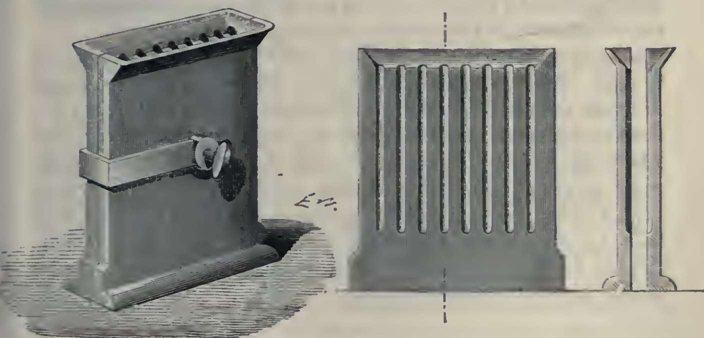


Fig. 97

de pierre, soit dans des moules métalliques qu'on nomme *lingotières.* (*fig.* 97).

Ce produit porte le nom de *potasse à la chaux.* Il est impur. On le débarrasse de la chaux et des sels de potassium qu'il peut renfermer, notamment du carbonate qui se forme de nouveau

pendant l'évaporation, en le traitant par l'alcool qui dissout la potasse. On décante la solution alcoolique, et, après avoir chassé l'alcool par la distillation, on évapore à siccité dans une bassine en argent et on fond le résidu. On obtient ainsi la *potasse à l'alcool.*

La potasse caustique récemment fondue se présente en fragments blancs, opaques, à cassure fibreuse, présentant une densité de 2,1. Elle fond au rouge et se volatilise au rouge blanc; elle n'est point décomposée par la chaleur. Exposée au contact de l'air, elle en attire l'humidité et l'acide carbonique, et tombe en déliquescence. Elle est très-soluble dans l'eau et s'y dissout avec dégagement de chaleur. On connaît un hydrate $KHO + 2H^2O$ qui se dépose en rhomboèdres aigus du sein d'une solution chaude et très-concentrée.

L'hydrate de potassium est décomposé au rouge blanc par le fer : il se forme un oxyde de fer et il se dégage de l'hydrogène et du potassium en vapeur.

Sur cette réaction purement chimique, Gay-Lussac et Thenard ont fondé autrefois un procédé de préparation de potassium. Jusque-là ce métal n'avait été obtenu par H. Davy qu'en petit quantité, par l'électrolyse de l'hydrate de potassium.

La potasse possède une causticité extrême. Mise en contact avec la peau, elle la ramollit et la détruit. C'est sur cette propriété que se fonde son emploi en chirurgie, comme *pierre à cautère.* La potasse manifeste au plus haut degré les propriétés d'un *alcali :* solubilité dans l'eau, pouvoir de neutraliser les acides et de décomposer un grand nombre de solutions métalliques, action corrosive sur les tissus. Cette alcalinité se manifeste par l'action que les solutions les plus faibles de potasse exercent sur le sirop de violette qu'elles verdissent, ou sur la teinture de tournesol rougie par les acides, qu'elles ramènent au bleu.

SULFURES DE POTASSIUM.

Le potassium brûle dans la vapeur de soufre. Il s'unit à ce corps en 5 proportions différentes, de manière à former les sulfures K^2S, K^2S^2, K^2S^3, K^2S^4, K^2S^5.

Le *monosulfure de potassium* se forme lorsqu'on chauffe au rouge

le sulfate dans un courant de gaz hydrogène ou dans un creuset brasqué avec du charbon et couvert (*). (Voy. page 292.)



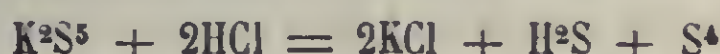
$$SO^4K^2 + 4C = 4CO + K^2S$$

Sulfate de potassium. — Oxyde de carbone. — Sulfure de potassium.

On obtient ainsi une masse rougeâtre, déliquescente et caustique.

Lorsqu'on fond un mélange de soufre et de carbonate de potassium, il se dégage du gaz carbonique et l'on obtient, par le refroidissement, une masse brune qu'on désigne sous le nom de *foie de soufre*. Suivant la température et les proportions de soufre employées, c'est un mélange de *polysulfure de potassium* avec du sulfate ou de l'hyposulfite et du carbonate non décomposé. Avec un excès de soufre on obtient du pentasulfure de potassium. Le foie de soufre se dissout dans l'eau, avec une couleur d'un jaune brun.

Il se forme aussi du *pentasulfure de potassium* et de l'hyposulfite, lorsqu'on fait bouillir la potasse caustique avec un excès de fleur de soufre. La solution filtrée est brune. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle laisse dégager de l'hydrogène sulfuré et donne un dépôt pulvérulent jaunâtre de soufre très-divisé.



$$K^2S^5 + 2HCl = 2KCl + H^2S + S^4$$

CHLORURE DE POTASSIUM.

KCl

On trouve ce sel, cristallisé en cubes, dans le voisinage des fumaroles du Vésuve et en couches minces dans les dépôts salins de Stassfurth, en Prusse. Dans cette dernière localité on rencontre aussi un chlorure double de magnésium et de potassium $KCl, MgCl^2 + 6H^2O$. Il suffit de dissoudre ce sel double dans l'eau chaude pour que la plus grande partie du chlorure de potassium se dépose par le refroidissement, le chlorure de magnésium restant en solution.

Le chlorure de potassium cristallise en cubes ; des solutions renfermant de la potasse libre le laissent quelquefois déposer en octaé-

(*) On nomme creuset brasqué un creuset de terre dans lequel on a fortement tassé du poussier de charbon humecté avec de l'eau gommée, et qu'on a ensuite calciné. On dépose les substances que l'on veut réduire dans une cavité creusée dans la brasque.

dres. Il est inaltérable à l'air. Il est doué d'une saveur analogue à celle du chlorure de sodium. Il est plus soluble dans l'eau que ce dernier et produit un plus grand abaissement de température en s'y dissolvant. 1 partie de chlorure de potassium exige à 17°,5, 3 parties d'eau pour se dissoudre. 100 parties d'eau à 0° dissolvent 29,23 parties de chlorure de potassium et 0,2738 en plus pour chaque degré de température.

IODURE DE POTASSIUM.

KI

Voici un corps très-important par l'usage qu'on en fait en médecine. On l'obtient en ajoutant de l'iode en poudre à de la potasse caustique, jusqu'à ce qu'elle soit complétement neutralisée. Il se forme de l'iodure et de l'iodate de potassium. Ce dernier se précipite. On évapore le tout à siccité et on porte le résidu au rouge pour convertir l'iodate en iodure. En reprenant la masse par l'eau bouillante et en concentrant la solution, on obtient par le refroidissement de beaux cristaux cubiques d'iodure de potassium.

Ces cristaux sont anhydres, opaques. L'iodure de potassium fond au rouge sans décomposition. Sa saveur est salée et légèrement âcre. 100 parties d'eau en dissolvent 143 p. à 18°.

Expériences. 1° J'ajoute à une solution d'iodure de potassium de l'iode en poudre. Celui-ci se dissout en abondance en formant une liqueur d'un brun foncé. C'est l'iodure ioduré de potassium.

2° Je verse de l'acide azotique dans la solution d'iodure de potassium. Il se forme immédiatement un dépôt d'iode en même temps qu'il se dégage des vapeurs rouges, si la solution est concentrée.



$$KI + 2AzO^3H = AzO^3K + H^2O + AzO^2 + I$$

Cette décomposition de l'iodure de potassium s'effectue au sein de liqueurs très-étendues. Elle peut servir à déceler les plus petites traces de ce sel, si l'on ajoute préalablement à la liqueur une décoction d'amidon ; on observe alors une coloration bleue.

AZOTATE DE POTASSIUM.

AzO^3K

Ce sel important, anciennement connu sous le nom de *nitre* ou *salpêtre*, imprègne le sol et s'effleurit quelquefois à sa surface dans

certaines contrées, telle que l'Inde, l'Égypte, la Perse, la Hongrie, l'Espagne. Pour l'obtenir, il suffit de lessiver les terres qui en sont imprégnées et d'évaporer la solution.

Il est moins abondant dans nos climats. Il prend naissance partout où des substances organiques azotées se décomposent en présence de la potasse. Ainsi, il existe en petite quantité dans le sol de nos caves, dans les murs humides, dans les matériaux provenant des démolitions Il est mélangé avec une certaine quantité d'azotate de sodium et avec un grand excès d'azotates de calcium et de magnésium. Autrefois les salpêtriers lessivaient ces matériaux pour se procurer le nitre, et transformaient en azotate de potassium tous les azotates contenus dans la lessive. Dans le temps où le nitre était rare en France, on avait même soin d'en provoquer la formation dans les *nitrières artificielles*. On abandonnait au contact de l'air, et l'on arrosait fréquemment avec des urines ou des eaux de fumier, des mélanges de matières animales et de cendres de bois additionnées de chaux. Aujourd'hui, une partie de l'azotate de potassium employée dans les arts est obtenue par double décomposition avec l'azotate de sodium du Pérou. On emploie pour cela deux procédés.

Le premier consiste à ajouter l'azotate de sodium à une solution concentrée et bouillante de carbonate de potassium : du carbonate de sodium, moins soluble que ce dernier sel, se précipite et continue à se déposer pendant la concentration. On l'enlève. La solution, qui renferme de l'azotate de potassium, très-soluble à chaud, laisse déposer ce sel par le refroidissement.

Un second procédé consiste à décomposer l'azotate de sodium par le chlorure de potassium. Le mélange des solutions saturées et bouillantes laisse déposer du chlorure de sodium qu'on sépare. Par le refroidissement, l'azotate de potassium se dépose.

Propriétés. — Ce sel cristallise, par le refroidissement de sa solution aqueuse, en longs prismes à 6 pans, terminés par des pointements à 6 faces. Le plus souvent ces cristaux sont cannelés ou striés. Ils appartiennent au système orthorhombique. Ils possèdent une saveur fraîche et un peu amère.

L'azotate de potassium fond vers 350°. A une température plus élevée, il laisse dégager de l'oxygène et se convertit en azotite AzO^2K, qui se décompose à son tour à une forte chaleur rouge, en laissant un mélange d'oxyde et de peroxyde de potassium.

L'azotate de potassium est très-soluble dans l'eau chaude : 100 par-

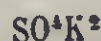
ties d'eau qui n'en dissolvent que 13,32 parties à 0°, et que 29,0 parties à 18°. en prennent 236 parties à 97° et 246 parties à 100°.

La facilité avec laquelle l'azotate de potassium perd son oxygène (il en contient presque la moitié de son poids) le rend apte à oxyder une foule de corps.

Expériences. Sur un charbon ardent je projette une petite quantité de salpêtre pulvérisé; il fond et se décompose en activant la combustion du charbon au point de contact : on dit que l'azotate de potassium fuse sur les charbons ardents. Il se convertit alors en carbonate.

La poudre à canon est un mélange intime de salpêtre, de charbon et de soufre. Tout le monde sait que la combustion de cette poudre est instantanée et donne lieu à la formation subite de produits gazeux. On peut exprimer cette décomposition d'une manière générale en disant que le charbon se porte sur l'oxygène de l'azotate de potassium pour former des gaz carbonique et oxyde de carbone, que l'azote devient libre, et que le soufre s'unit au potassium pour former du sulfure. Le mélange portant dans son sein tout l'oxygène qui doit effectuer la combustion, il en résulte que celle-ci peut s'accomplir dans un espace limité et clos. On comprend donc que la puissance explosive de la poudre soit due à l'évolution subite d'une masse de gaz dont le volume est augmenté par l'élévation de la température.

SULFATE DE POTASSIUM.

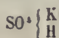

SO^4K^2

Ce sel est obtenu, comme produit accessoire, dans diverses opérations industrielles. Il se dépose des eaux mères des soudes de varech (page 132) lorsque celles-ci sont exposées à une basse température. On peut l'obtenir en saturant par le carbonate de potasse le sulfate acide de potassium qui se forme dans la préparation de l'acide azotique par décomposition de l'azotate de potassium par l'acide sulfurique, procédé peu usité aujourd'hui.

Il cristallise en prismes à 4 pans ou en doubles pyramides à 6 faces appartenant au système orthorhombique. Ces cristaux sont durs, anhydres, inaltérables à l'air, fusibles au rouge sans décomposition. Ils sont peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool

absolu. 100 parties d'eau n'en dissolvent à 0° que 8,36 parties et pour chaque degré au-dessus 0$^{part.}$,1741 en plus.

SULFATE ACIDE DE POTASSIUM.



$$SO^4 \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right.$$

On obtient ce sel en fondant 13 parties de sulfate neutre avec 8 parties d'acide sulfurique concentré. La masse saline étant reprise par l'eau bouillante, la solution convenablement concentrée laisse déposer des octaèdres rhomboïdaux ou des cristaux tabulaires appartenant au système orthorhombique.

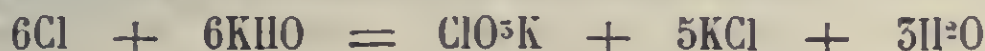
Le sulfate acide de potassium est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sulfate neutre ; sa solution est acide. Fortement chauffé, il abandonne d'abord de l'eau, puis de l'acide sulfurique anhydre et laisse du sulfate neutre.

CHLORATE DE POTASSIUM.



$$ClO^3K$$

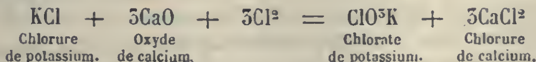
Ce sel prend naissance, en même temps que le chlorure, par l'action du chlore sur une solution concentrée de potasse ou de carbonate de potassium :



$$6Cl + 6KHO = ClO^3K + 5KCl + 3H^2O$$

Moins soluble que le chlorure, il se dépose, en grande partie, du sein de la liqueur saturée de chlore. On le purifie par de nouvelles cristallisations.

Dans les arts, on l'obtient en faisant réagir le chlore en vase clos et à chaud, sur un mélange de chaux, de chlorure de potassium et d'eau. Il se forme du chlorate et du chlorure de calcium : en présence du chlorure de potassium, le chlorate de calcium se convertit en chlorate de potassium et en chlorure de calcium très-soluble. On filtre à chaud. Le chlorate de potassium se dépose par le refroidissement.



$$\underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} + \underset{\text{Oxyde de calcium.}}{3CaO} + 3Cl^2 = \underset{\text{Chlorate de potassium.}}{ClO^3K} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{3CaCl^2}$$

Le chlorate de potassium se présente en lames rhomboïdales, incolores. Lorsqu'ils sont minces, ces cristaux offrent des reflets

irisés. Ils fondent à 400°. A une température plus élevée, le chlorate de potassium se décompose en oxygène, chlorure et perchlorate de potassium, lequel se décompose à son tour, lorsqu'on chauffe davantage :



$$2ClO^3K = KCl + ClO^4K + O^2$$
$$ClO^4K = KCl + O^4$$

Le chlorate de potassium fuse sur les charbons. Mêlé avec du soufre, il détone par le choc ; la détonation est plus forte lorsqu'on remplace le soufre par le phosphore.

Il est peu soluble dans l'eau froide. 100 parties d'eau en dissolvent 3,3 parties à 0° ; 8,44 parties à 24°,4. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante.

PERCHLORATE DE POTASSIUM.



ClO^4K

Ce sel se forme par l'action de la chaleur sur le chlorate ou par celle de l'acide sulfurique sur le même sel (page 124). Il est très-peu soluble dans l'eau, dont il exige 65 parties à 15° pour se dissoudre. Il cristallise en prismes orthorhombiques, transparents, anhydres. Au-dessus de 400° il se décompose en chlorure et en oxygène.

CARBONATES DE POTASSIUM.

Carbonate dipotassique. CO^3K^2. — Le carbonate dit neutre existe dans le produit que le commerce livre sous le nom de potasse et qui est importé en grandes quantités de Russie et d'Amérique. On l'obtient, dans ces contrées, en lessivant (épuisant par l'eau) les cendres du bois, évaporant la lessive à siccité, et calcinant le résidu à l'air. La *potasse* ainsi obtenue est du carbonate impur mêlé à d'autres sels de potassium, notamment à du chlorure et à du sulfate, et à de petites quantités de silicate. Elle ne renferme guère que 60 à 80 pour 100 de carbonate.

On obtient, dans l'industrie du sucre de betterave, des quantités notables de carbonate de potassium en évaporant les liqueurs aqueuses qui restent après la distillation des mélasses fermentées, et qu'on nomme *vinasses*; soumettant le résidu à la calcination, au contact

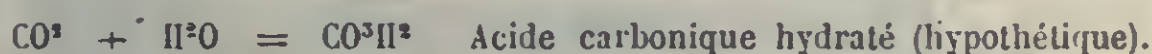
de l'air. On obtient ainsi des masses salines (salins) qu'on purifie par des lessivages et des cristallisations méthodiques (Dubrunfaut).

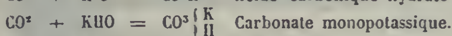
Pour obtenir le carbonate pur, on calcine au rouge le tartre ou tartrate acide de potassium (voy. plus loin). On obtient ainsi une masse noire qui cède à l'eau du carbonate de potassium. On évapore cette solution.

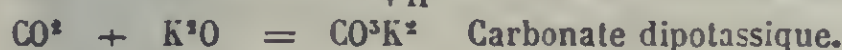
Le carbonate neutre de potassium est très-soluble dans l'eau, 1 partie du sel anhydre se dissolvant dans 1,05 partie d'eau à 3° et dans 0,49 partie d'eau à 70° (Osann). La solution présente une réaction franchement alcaline. Très-concentrée à chaud, elle laisse déposer, par le refroidissement, des octaèdres rhomboïdaux qui renferment $CO^3K^2 + 2H^2O$.

Carbonate monopotassique. — Lorsqu'on dirige un courant de gaz carbonique dans une solution concentrée de carbonate de potassium, ce gaz est absorbé et il se forme des cristaux qui sont un carbonate monopotassique, ordinairement nommé bicarbonate de potasse. Ce sel renferme CO^3KH.

Il représente, en quelque sorte, l'acide carbonique hydraté dont un atome d'hydrogène a été remplacé par un atome de potassium.


$CO^2 + H^2O = CO^3H^2$ Acide carbonique hydraté (hypothétique).


$CO^2 + KHO = CO^3\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$ Carbonate monopotassique.


$CO^2 + K^2O = CO^3K^2$ Carbonate dipotassique.

Le carbonate monopotassique cristallise facilement en prismes clinorhombiques. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le carbonate neutre. La solution soumise à l'ébullition laisse dégager du gaz carbonique.

Caractères des sels de potassium. — Ils communiquent aux flammes une teinte violette. Leurs solutions ne sont précipitées ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, ni par le carbonate de sodium.

L'acide perchlorique y fait naître un précipité blanc de perchlorate.

Le chlorure de platine y produit un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium $2KCl,PtCl^4$.

L'acide hydrofluosilicique (page 210) y forme un précipité blanc, gélatineux, qui constitue un fluosilicate de potassium.

SODIUM

$Na = 23$

Découvert par Humphry Davy, préparé en grand et étudié par M. H. Sainte-Claire Deville

On prépare le sodium en décomposant le carbonate par le charbon. M. H. Sainte-Claire Deville prescrit d'ajouter une petite quantité de craie à ce mélange dans le but de le rendre infusible. L'opération s'exécute dans de grands cylindres en fonte, entourés d'un

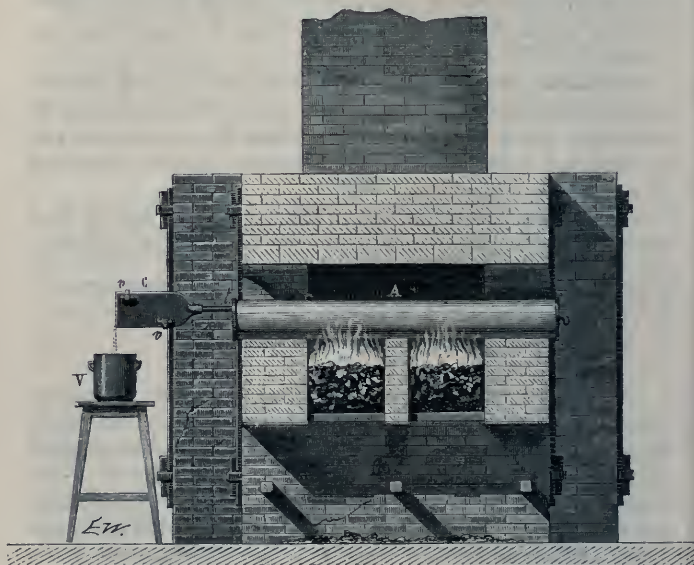


Fig. 98.

lut réfractaire et qu'on porte à une très-haute température. La vapeur est reçue dans des récipients aplatis où elle se condense et d'où le sodium liquide s'écoule dans un vase.

Ce métal est mou à la température ordinaire. Il est doué d'un éclat argentin. Il fond à 90°,6 et distille au rouge. Il est bien moins avide d'oxygène que le potassium. Aussi peut-on le fondre à l'air

sans qu'il prenne feu. Projeté sur l'eau, il fond et tournoie à la surface du liquide en faisant entendre un bruissement. L'eau est décomposée avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate de sodium. La réaction est analogue à celle du potassium sur l'eau (page 301); elle est moins énergique, mais elle se termine souvent par une explosion.

Lorsqu'on le projette sur de l'eau chaude ou sur de l'eau épaissie avec de l'amidon ou de la gomme et dont la consistance l'empêche de tourner rapidement, le globule de sodium s'échauffe assez pour mettre le feu à l'hydrogène, qui brûle alors avec une flamme jaune.

Les composés du sodium sont très-répandus dans la nature. Ils offrent, en général, une grande analogie avec les composés correspondants du potassium.

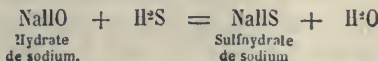
OXYDES ET HYDRATE DE SODIUM.

On connait deux oxydes de sodium, un protoxyde Na^2O et un bioxyde Na^2O^2. L'hydrate de sodium NaHO est souvent employé dans les laboratoires et dans les arts sous le nom de *soude caustique*. On le prépare en décomposant le carbonate sodique, en solution étendue et bouillante, par un lait de chaux, selon le procédé qui a été indiqué pour la potasse caustique (page 302). Il se présente en fragments blancs qui, exposés à l'air, en attirent l'humidité et l'acide carbonique, et finissent par se transformer en une masse sèche de carbonate. La soude est très-soluble dans l'eau et très-caustique.

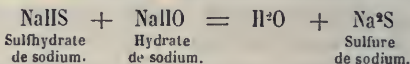
SULFURE ET SULFHYDRATE DE SODIUM.

On prépare le sulfure de sodium Na^2S à l'aide du procédé suivant :

On divise en 2 parties égales une solution concentrée de soude caustique ; on sature la première moitié par du gaz sulfhydrique : il se forme un sulfhydrate de sodium.


$$NaHO + H^2S = NaHS + H^2O$$

A ce sulfhydrate, on ajoute ensuite l'autre moitié de la solution de soude caustique et l'on concentre à l'abri du contact de l'air. Il se dépose des cristaux hydratés de sulfure sodium.



Ces cristaux sont des prismes rectangulaires terminés par des pointements à 4 faces. Purs, ils sont incolores. Ils sont très-solubles dans l'eau.

CHLORURE DE SODIUM.



Ce corps est le sel commun ou sel marin. Il est très-répandu dans la nature. On le rencontre à l'état solide sous forme de sel gemme, dont il existe des dépôts considérables dans divers pays, en Angleterre, dans le Cheshire; en Gallicie, près de Wielizka; dans le district de Salzbourg, à Hallein; en Bavière, à Reichenhall; en Prusse, à Stassfurth; en France, à Dieuze, Vic, Varangeville, Monmorot, etc. Les belles mines de sel gemme de Dieuze (Meurthe) ont été inondées récemment.

Les eaux de la mer renferment une forte proportion de chlorure de sodium. Ce sel existe, en outre. dans un grand nombre d'eaux minérales dont il constitue l'élément le plus abondant (page 82).

En France, la plus grande partie du sel livré à la consommation provient de l'évaporation de l'eau de mer dans les *marais salants* des côtes de l'Océan, et surtout dans les *salins* du Midi. Ce sont de vastes bassins où l'on amène l'eau de la mer. Elle forme une nappe peu profonde, sans cesse balayée par les vents chauds de l'été. Elle se concentre ainsi, et cette concentration est favorisée par le mouvement qu'on leur fait subir, car on les dirige sans cesse d'un bassin ou d'un compartiment dans un autre, jusqu'à ce qu'elles arrivent enfin dans les *aires* ou dans les *tables sonnantes* où elles laissent déposer le sel. Les eaux mères, qu'on sépare du sel, renferment, indépendamment d'un excès de chlorure de sodium, du sulfate de magnésium et des sels de potassium. En les exposant à une basse température, on en retire du sulfate de sodium qui se forme par double décomposition entre le chlorure de sodium

et le sulfate de magnésium. Les nouvelles eaux mères laissent déposer d'abord du sulfate double de potassium et de magnésium, puis du chlorure double de magnésium et de potassium (Balard). C'est dans ces dernières eaux mères que M. Balard a découvert le brome en 1826.

On obtient du chlorure de sodium par l'évaporation des sources salées. Cette évaporation se pratique dans de vastes chaudières ou bassins en tôle. Le sel marin cristallise de la liqueur chaude. Un sulfate double de calcium et de sodium qui est peu soluble se dépose à la longue dans les bassins.

Dans quelques localités où les eaux ne sont pas chargées d'une proportion suffisante de sel, on leur fait subir une concentration peu coûteuse par l'évaporation spontanée dans des *bâtiments de graduation*. Ce sont d'immenses piles rectangulaires de fagots, orientées suivant la direction des vents régnants, et du haut desquelles on fait continuellement tomber l'eau salée. Celle-ci ruisselle le long des fagots, se divise, s'étale en nappes minces et présente ainsi une large surface à l'air libre. Ce sont là de bonnes conditions pour une évaporation rapide. On achève la concentration à feu nu dans de grandes chaudières en tôle forte.

Le chlorure de sodium cristallise en cubes du sein de sa solution aqueuse. Généralement ces cristaux sont petits, et un grand nombre d'individus se trouvent soudés et disposés symétriquement de manière à former des pyramides creuses qu'on nomme *trémies* (*fig.* 99). Ces cristaux sont anhydres, mais renferment une petite quantité d'eau interposée. Lorsqu'on les chauffe, ils décrépitent, cette eau étant vaporisée et la vapeur séparant brusquement les cristaux. Le sel gemme se rencontre quelquefois cristallisé en cubes transparents, en octaèdres ou en formes intermédiaires. Au rouge, le chlorure de sodium fond et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A la chaleur blanche il se volatilise. Il est très-soluble dans l'eau, et sa solubilité n'augmente pas avec la température. D'après Gay-Lussac :

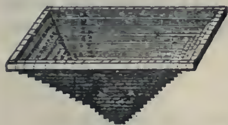


Fig. 99.

1 partie de sel marin	se dissout dans	2,78	parties d'eau à	14°
—	—	2,7	—	60°
—	—	2,48	—	109°,7

La solution saturée bout à 109°,7 ; sa densité est de 1.205 à 8°. Le chlorure de sodium est insoluble dans l'alcool absolu.

SULFATE DE SODIUM.

SO^4Na^2

On l'obtient dans les arts en décomposant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique (page 115).

Cette opération, qui constitue la première phase de la fabrication de la soude artificielle (page 316) s'exécute dans un four à réverbère qui est en communication avec des appareils propres à condenser l'acide chlorhydrique. Elle donne d'abord lieu à la formation d'un sulfate acide de sodium (page 115) lequel, à une température élevée, réagit sur un excès de chlorure de sodium.

$$\underset{\text{Sulfate acide de sodium.}}{SO^4\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right.} + NaCl = \underset{\text{Sulfate de sodium.}}{SO^4Na^2} + HCl$$

Depuis quelques années on fabrique de grandes quantités de sulfate de sodium en soumettant à un refroidissement intense les eaux mères des marais salants (Balard) (p. 313).

Le sulfate de sodium se dépose du sein de l'eau en prismes clinorhombiques à 4 pans, renfermant 10 molécules d'eau de cristallisation ; ces cristaux s'effleurissent à l'air. Ils possèdent une saveur salée, amère, désagréable. Ils sont très-solubles dans l'eau et présentent un maximum de solubilité à 33°.

D'après Gay-Lussac :

100 parties d'eau	dissolvent	12	p. de sulfate	de sodium	à	0°
—	—	48	p.	—	—	18°
—	—	100	p.	—	—	25°
—	—	332,6	p.	—	—	33°
—	—	263	p.	—	—	50°

Lorsqu'on chauffe la solution, saturée à 33°, elle laisse déposer du sulfate de sodium anhydre, en octaèdres orthorhombiques, analogues aux cristaux de sulfate de sodium anhydre qu'on rencontre dans la nature (thenardite).

Sulfate acide de sodium, $SO^4\left\{\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right.$. On peut obtenir ce sel en dissolvant dans l'eau des quantités équivalentes de sulfate de

sodium neutre et d'acide sulfurique. Par le refroidissement de la solution saturée on obtient des prismes clinorhombiques, qui renferment, d'après Mitscherlich, 2 molécules d'eau de cristallisation. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et présentent une saveur acide. L'alcool les décompose en acide sulfurique qui se dissout et en sulfate neutre qui se précipite.

CARBONATE DE SODIUM.



CO^3Na^2

Ce sel important, connu sous le nom de soude ou de sel de soude, est préparé dans l'industrie sur une immense échelle. On l'emploie dans les arts pour la fabrication du savon et du verre, pour le blanchiment et pour d'autres usages. On l'a d'abord retiré des cendres des fucus et varechs, qui fournissaient autrefois la *soude d'Alicante*. Aujourd'hui on le fabrique avec le chlorure de sodium et cette fabrication, qu'on doit à Leblanc, se décompose en trois opérations distinctes : 1° transformation du chlorure de sodium en sulfate par l'acide sulfurique ; 2° transformation du sulfate de sodium en carbonate par calcination avec un mélange de craie et de charbon ; 3° lessivage de la masse calcinée et évaporation de la lessive. Nous n'avons à décrire ici que les deux dernières opérations qui sont exécutées dans des fours à réverbère dont la voûte très-surbaissée est léchée par la flamme du combustible (*fig.* 100).



Fig. 100.

Un mélange de 1000 p. de sulfate de sodium, de 1040 p. de craie et de 580 gr. de charbon est introduit d'abord dans le compartiment B de ce four, où il se sèche. On le fait passer ensuite dans le compartiment A, où la température est très-élevée. Le sulfate de sodium

est réduit par le charbon en sulfure. Ce dernier réagissant sur la craie, il se forme du carbonate de sodium et du sulfure de calcium. (Kolb.)

La réaction définitive pourrait être représentée par l'équation suivante :



$$SO^4Na^2 + CO^3Ca + C^4 = CO^3Na^2 + CaS + 4CO$$

On sait toutefois que des réactions accessoires s'accomplissent en même temps ; l'une d'elles donne naissance à une certaine quantité d'oxyde de sodium par l'action du charbon sur le carbonate :



$$CO^3Na^2 + C = 2CO + Na^2O$$

Lorsque la masse incandescente est devenue pâteuse, on la retire du four ; on la réduit en poudre et on la soumet à un lessivage méthodique. L'eau dissout le carbonate de sodium et laisse à l'état insoluble le sulfure de calcium, qui reste mélangé avec la chaux provenant de la décomposition de l'excès de craie. (Gossage, Scheurer-Kestner.) On concentre les lessives dans les chaudières D, chauffées par la chaleur perdue des fours à soude. Finalement, on les laisse écouler dans le compartiment C de ce four où elles se dessèchent. On obtient ainsi le *sel de soude* du commerce. Lorsqu'on abandonne au refroidissement les lessives convenablement concentrées, elles laissent déposer ce qu'on nomme les *cristaux de soude*.

Un autre procédé, proposé il y a longtemps par MM. Schlœsing et Rolland, et remis en pratique par M. Solvay, est actuellement exploité sur une grande échelle dans plusieurs usines.

Il repose sur la double décomposition qui s'effectue entre le carbonate acide d'ammonium et le chlorure de sodium en solution aqueuse concentrée :



$$NaCl + CO^3(AzH^4)H = AzH^4Cl + CO^3NaH$$

$NaCl$	+	$CO^3(AzH^4)H$	=	AzH^4Cl	+	CO^3NaH
Chlorure de sodium.		Carbonate acide d'ammonium.		Chlorure d'ammonium.		Carbonate acide de sodium.

Le carbonate acide de sodium, qui est peu soluble, se précipite. On le recueille et on le convertit en carbonate neutre en le soumettant à l'action de la chaleur.



$$2CO^3NaH = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O$$

Il perd ainsi la moitié de son acide carbonique qu'on utilise pour la préparation d'une nouvelle quantité de carbonate acide d'am-

monium. Le reste de l'acide carbonique nécessaire pour cette opération est fourni par la calcination de la pierre à chaux (carbonate de calcium), calcination qui donne en même temps la chaux nécessaire pour remettre en liberté l'ammoniaque contenue dans les eaux mères à l'état de chlorure d'ammonium.

Les cristaux de carbonate de sodium appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique (clinorhombique). Ils renferment 10 molécules d'eau de cristallisation. Chauffés, ils fondent d'abord dans leur eau de cristallisation. Abandonnés à l'air, ils s'effleurissent en la perdant.

Le carbonate de sodium est très-soluble dans l'eau et la solution présente une forte réaction alcaline. D'après M. Poggiale :

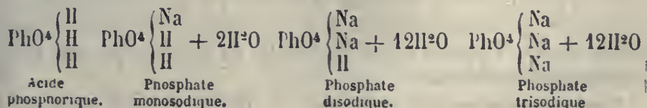
100 p. d'eau	dissolvent	7,08	parties de	CO^3Na^2 à	0°
—	—	16,06	—	—	10°
—	—	25,93	—	—	20°
—	—	30,83	—	—	25°
—	—	35,90	—	—	30°
—	—	48,5	—	—	104°,6

La solution saturée bout à 104°,6. Le carbonate de sodium est insoluble dans l'alcool.

Bicarbonate sodique. — CO^3NaH. Lorsqu'on dirige un courant de gaz carbonique dans une solution de carbonate sodique ou sur des cristaux de soude, le gaz est absorbé et il se forme du bicarbonate ou carbonate monosodique. Ce sel cristallise en prismes obliques à quatre faces, surbaissés de manière à prendre la forme de tables. Il possède une saveur salée et légèrement alcaline. Il est moins soluble dans l'eau que le carbonate disodique. Il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie : sa solution ne précipite pas celle du sulfate de magnésium. Soumise à l'ébullition elle perd du gaz carbonique, et il se forme du carbonate disodique.

PHOSPHATES DE SODIUM.

On connait trois phosphates sodiques dérivés de l'acide phosphorique ordinaire.

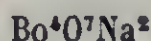


$$PhO^4\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \quad PhO^4\begin{cases}Na\\H\\H\end{cases} + 2H^2O \quad PhO^4\begin{cases}Na\\Na\\H\end{cases} + 12H^2O \quad PhO^4\begin{cases}Na\\Na\\Na\end{cases} + 12H^2O$$

Acide phosphorique. Phosphate monosodique. Phosphate disodique. Phosphate trisodique

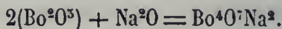
Le phosphate monosodique est acide, le disodique est neutre, le trisodique présente une réaction alcaline. Nous ne décrirons ici que le phosphate disodique, vulgairement nommé phosphate neutre de soude et connu anciennement sous le nom de sel admirable. On l'obtient en neutralisant par le carbonate de sodium le phosphate acide de calcium, tel qu'on l'obtient en faisant digérer la poudre d'os avec de l'acide sulfurique étendu et filtrant. Il se précipite du phosphate tribasique de calcium, et le phosphate sodique reste en dissolution. Par l'évaporation, on l'obtient cristallisé sous forme de prismes clinorhombiques volumineux et transparents, qui renferment 12 molécules d'eau de cristallisation.

BIBORATE DE SODIUM OU BORAX.



$Bo^4O^7Na^2$

Ce sel correspond à un hydrate d'acide borique $2Bo^2O^3 + H^2O = Bo^4O^7H^2$. Il résulte de la réaction d'une molécule d'oxyde de sodium sur deux molécules d'anhydride borique.



$$2(Bo^2O^3) + Na^2O = Bo^4O^7Na^2.$$

Il cristallise avec 10 ou avec 5 molécules d'eau.

On retirait autrefois le borax de quelques contrées de l'Asie, où il existe en dissolution dans l'eau de certains lacs. Par l'évaporation de ces eaux on obtenait un produit connu sous le nom de *tinkal*. C'est le borax naturel : il cristallise en prismes clinorhombiques. On obtient, dans les arts, le même sel en saturant l'acide borique de Toscane par le carbonate de sodium, et en faisant cristalliser la solution au-dessous de 56°. Si la solution bouillante est très-concentrée, elle laisse déposer des cristaux entre 79° et 56°. Ceux-ci sont des octaèdres et ne renferment que 5 molécules d'eau de cristallisation. On connaît donc deux variétés de borax, le prismatique et l'octaédrique ; elles diffèrent par la proportion d'eau de cristallisation.

Lorsqu'on chauffe le borax, il fond dans son eau, se boursoufle, se dessèche et subit ensuite la fusion ignée. Le borax fondu dissout un grand nombre d'oxydes et forme, par le refroidissement, des verres diversement colorés. Il se dissout dans 12 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. La solution possède une légère réaction alcaline.

Caractères des sels sodiques. — Ils ne précipitent ni par

l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, ni par le carbonate sodique, ni par le chlorure de platine. L'acide hydrofluosilicique y forme un précipité blanc. Une solution d'antimoniate de potassium y occasionne un dépôt blanc cristallin d'antimoniate sodique. (Fremy.)

Les sels sodiques colorent les flammes en jaune.

Expériences. 1° Dans une soucoupe je verse de l'alcool et j'y mets le feu. Il brûle avec une flamme pâle teintée de bleu. J'introduis maintenant dans l'alcool une petite quantité de soude caustique ou de chlorure de sodium ou d'un autre composé sodique : à l'instant la flamme se colore en jaune.

2° Je dirige le courant d'un petit chalumeau dans la flamme d'une bougie, je forme ainsi un dard horizontal pointu, peu éclairant, dans lequel je vais plonger un fil de platine dont le bout recourbé est imprégné d'une trace de chlorure sodique. A l'instant, l'extrémité de la flamme s'éclaire et se colore en jaune.

Ce caractère est d'une grande sensibilité.

LITHIUM

Li = 7

Un chimiste suédois, Arfvedson, découvrit en 1817, un alcali nouveau, la lithine qui est l'hydrate de lithium LiHO, analogue à l'hydrate de potassium KHO. A cet hydrate correspond un oxyde Li^2O et un chlorure LiCl. En décomposant le chlorure de lithium fondu par le courant de la pile, M. Bunsen a obtenu le premier le lithium. Ce métal est d'un blanc d'argent, mais sa surface se ternit rapidement lorsqu'il est exposé à l'air. C'est le plus léger de tous les corps solides. Sa densité est comprise entre 0,578 et 0,589. Il fond à 180°. Il est moins oxydable que le sodium et surtout que le potassium. Chauffé dans l'air ou dans l'oxygène au-dessus de son point de fusion, il s'enflamme et brûle avec une flamme blanche éclatante. Projeté à la surface de l'eau, il la décompose à la température ordinaire, mais sans fondre, comme le sodium.

Les sels de lithium sont solubles dans l'eau ; toutefois le carbonate et le phosphate sont peu solubles. On connaît aussi un phosphate double de sodium et de lithium, peu soluble. Les sels de lithium colorent la flamme de l'alcool en rouge.

On retire généralement les composés du lithium d'un silicate naturel qu'on désigne sous le nom de lépidolite.

CÉSIUM, RUBIDIUM

ANALYSE SPECTRALE

Le césium et le rubidium sont deux métaux alcalins découverts en 1860-61 par MM. Bunsen et Kirchhoff, à l'aide d'une nouvelle méthode d'analyse. Cette méthode est fondée sur l'examen des spectres ; de là le nom d'analyse spectrale.

On sait que le spectre solaire consiste en une succession de bandes colorées formées sur un écran qui intercepte un faisceau de lumière solaire réfracté par un prisme. Les différents rayons simples dont se compose la lumière blanche du soleil, étant inégalement réfractés, c'est-à-dire déviés dans leur marche par le prisme, se séparent au sortir de celui-ci. Les rayons violets, qui s'écartent le plus de la direction primitive, forment l'extrémité la plus déviée du spectre, les rayons rouges qui s'écartent le moins forment l'extrémité la moins déviée. On sait que le spectre visible de la lumière solaire ne présente pas seulement une succession de bandes diversement colorées Lorsqu'on l'examine attentivement, à l'aide d'instruments grossissants, on remarque que cette succession n'est pas continue, mais que les bandes lumineuses sont séparées par des raies obscures Ces raies, découvertes autrefois par Wollaston et étudiées par Fraunhofer, sont très-nombreuses, irrégulièrement distribuées dans l'étendue du spectre, depuis le rouge jusqu'au violet, mais chacune d'elles occupe une position déterminée, et pour les principales raies, cette position a été fixée à l'aide de mesures exactes. Fraunhofer a désigné ces raies par les lettres de l'alphabet A, B, C, D, E, F, G, H. Entre toutes, la raie D est la plus apparente : elle est placée dans le jaune. D'autres lumières, celle des étoiles, par exemple, donnent de même des spectres discontinus. Au contraire, un fil de platine incandescent ou toute autre source lumineuse qui ne renferme aucun principe volatil, donne un spectre continu.

On observe des faits dignes d'intérêt, lorsqu'on prend pour sources lumineuses des flammes dans lesquelles se trouvent répandus des corps volatils, particulièrement des substances métalliques. Les

spectres de ces flammes sont exclusivement formés par des raies brillantes.

Qu'on introduise dans la flamme non éclairante d'un bec de Bunsen un fil de platine imprégné de chlorure de sodium, aussitôt cette flamme se colorera en jaune et donnera un spectre très-visible, mais très-incomplet, puisqu'il est réduit à une seule raie lumineuse jaune. On a reconnu que cette ligne brillante coïncide exactement avec la raie noire D, placée dans le jaune du spectre solaire et dont il a été question plus haut. Cette raie jaune caractérise le sodium dans tous ses composés. C'est le spectre du sodium.

Une flamme dans laquelle se trouve suspendu un composé de potassium, de lithium, de baryum, de calcium, etc., donne, de même, pour chacun de ces métaux, un spectre particulier, formé par des raies diversement colorées. Chacun d'eux est parfaitement caractérisé par le nombre, la couleur et la position des raies. Le baryum donne les raies les plus nombreuses et les plus larges. les autres métaux forment des spectres plus compliqués. Celui du fer est formé de 70 raies brillantes.

MM. Kirchhoff et Bunsen, qui ont découvert ces derniers faits, en ont fait une application très-heureuse à l'analyse. Pour découvrir un des métaux précédents dans un composé ou même dans un mélange, ils introduisent une petite quantité de la matière dans la flamme du gaz et observent le spectre que donne cette flamme.

Telle est la sensibilité de ce procédé, qu'il suffit de 1/3000000 de milligramme de chlorure de sodium pour que la raie jaune du sodium devienne visible. MM. Kirchhoff et Bunsen emploient pour faire ces observations un instrument qu'ils ont nommé spectroscope. La découverte de deux nouveaux métaux, le césium et le rubidium, a été le couronnement de ces brillants travaux.

Depuis, trois nouveaux métaux ont été découverts à l'aide de l'analyse spectrale : le thallium qui donne une raie verte, l'indium qui donne une raie bleu indigo et le gallium qui donne deux raies violettes assez rapprochées l'une de l'autre. La découverte du thallium est due à MM. Crookes et Lamy, celle de l'indium à MM. Reich et Richter, et celle du gallium, la plus remarquable de toutes, à M. Lecoq de Boisbaudran.

THALLIUM.

La belle raie verte que donne ce métal a été aperçue d'abord par M. William Crookes, qui l'a regardée comme caractéristique d'un

nouvel élément. L'honneur d'avoir isolé celui-ci et d'en avoir établi le véritable caractère appartient à M. Lamy.

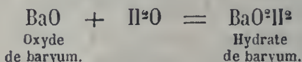
Le thallium est un métal lourd qui se rapproche du plomb par quelques-uns de ses caractères. Il fond à 290°. Sa densité est égale à 11,9. Il forme un protoxyde Tl^2O, un hydrate $TlHO$ cristallisable, soluble dans l'eau, caustique ; un proto-chlorure $TlCl$ et un proto-iodure TlI, tous peu solubles dans l'eau. Par cette série de composés, il se rapproche des métaux alcalins. Il s'en éloigne par une autre série qui comprend un trioxyde Tl^2O^3, un trichlorure $TlCl^3$, etc. Ses principaux composés ont été étudiés par MM. Lamy et Willm.

BARYUM

Ba = 137

M. Bunsen a récemment obtenu le baryum par l'électrolyse du chlorure de baryum fondu ; ce métal est très-avide d'oxygène et se ternit rapidement. Il décompose l'eau à froid.

Oxyde de baryum ou baryte BaO. — *Expérience* Cette substance grise, poreuse, déposée sur un carreau de brique, est la baryte ou oxyde de baryum. J'y verse de l'eau ; en y tombant, elle occasionne un sifflement et un grand dégagement de vapeur, indice d'une réaction violente. L'eau s'unit en effet à la baryte avec un vif dégagement de chaleur, en produisant une matière blanche, soluble dans l'eau, caustique, l'hydrate de baryum.



$$\underset{\text{Oxyde de baryum.}}{BaO} + H^2O = \underset{\text{Hydrate de baryum.}}{BaO^2H^2}$$

La nature de la baryte a été reconnue d'abord par H. Davy, qui réussit à la décomposer par la pile en 1808.

L'oxyde de baryum s'obtient par la calcination de l'azotate. Son hydrate se dissout dans deux parties d'eau bouillante et cristallise par le refroidissement sous forme de grands cristaux tabulaires, qui renferment 8 molécules d'eau. On nomme *eau de baryte* la solution de l'hydrate barytique dans l'eau.

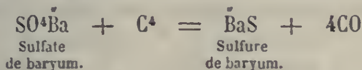
Bioxyde de baryum BaO^2. — Lorsqu'on fait passer un courant de gaz oxygène sur de l'oxyde de baryum chauffé au rouge obscur, il absorbe un atome d'oxygène pour se convertir en bioxyde BaO^2.

Le bioxyde de baryum est une masse grise poreuse, quelquefois

verdâtre. Au rouge vif, il perd son second atome d'oxygène. Mis en contact avec l'eau, il s'y combine tranquillement et sans dégagement sensible de chaleur, et forme un hydrate pulvérulent.

Traité par l'acide sulfurique, le bioxyde de baryum laisse dégager de l'oxygène, mêlé d'ozone (page 57). Introduit à l'état d'hydrate dans l'acide chlorhydrique, il donne du peroxyde d'hydrogène (page 83).

Sulfure de baryum BaS. On l'obtient en réduisant le sulfate de baryum par le charbon.



Le sulfate réduit en poudre fine est mélangé avec du charbon pulvérisé et avec une certaine quantité de farine ou de colophane Ce mélange est additionné d'huile de lin et réduit en une pâte avec laquelle on fait des boulettes. Celles-ci sont calcinées au rouge vif dans un creuset couvert. On obtient ainsi une masse grise poreuse. Traitée par l'eau bouillante, elle donne une solution qui laisse déposer, après filtration et refroidissement, des tables hexagonales. Ces cristaux n'offrent pas une composition bien constante : c'est un mélange de sulfure, de sulfhydrate et d'hydrate de baryum. Leur solution est légèrement colorée en jaune.

SELS DE BARYUM.

Chlorure de baryum $BaCl^2 + 2H^2O$. — On l'obtient en saturant la solution de sulfure de baryum par l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré. On porte à l'ébullition, on filtre et l'on fait évaporer. Le chlorure de baryum se dépose en tables quadrangulaires appartenant au type du prisme orthorhombique. Ces cristaux sont inaltérables à l'air. 100 parties d'eau en dissolvent 43,5 parties à 18° et 78 parties à l'ébullition (105°,5). (Gay-Lussac.) L'alcool absolu n'en prend que 1/400 de son poids.

Azotate de baryum $(AzO^3)^2Ba$. — On prépare ce sel en décomposant le sulfure ou le carbonate de baryum par l'acide azotique étendu, filtrant et évaporant la solution,

Il cristallise en octaèdres réguliers ou en cubo-octaèdres. Les cristaux sont transparents, inaltérables à l'air. Une partie de ce sel

exige pour se dissoudre 20 parties d'eau à 0°,12; 5 parties d'eau à 15°; 2,8 parties à 106°, température de l'ébullition. (Gay-Lussac.) Chauffé au rouge, l'azotate de baryum laisse dégager de l'oxygène, de l'azote et des vapeurs rouges et laisse un résidu d'oxyde BaO.

Sulfate de baryum $SO^4\overset{''}{Ba}$. — On le trouve abondamment dans la nature sous le nom de *spath pesant*, qu'on rencontre quelquefois en cristaux orthorhombiques. Il est tout à fait insoluble dans l'eau et dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique concentré. Il se précipite sous forme d'une poudre amorphe et très-divisée, lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique ou un sulfate soluble à la solution, même très-étendue, d'un sel de baryum.

Carbonate de baryum $CO^3\overset{''}{Ba}$. — Poudre blanche amorphe qu'on obtient par double décomposition en ajoutant une solution de carbonate sodique à une solution de sulfure de baryum. Le carbonate de baryum naturel qu'on nomme *withérite* est abondant et cristallise en prismes orthorhombiques.

Caractères des sels barytiques. — Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbonate de sodium y fait naître un précipité blanc. Même très-étendus, les sels de baryum donnent, avec l'acide sulfurique, un précipité blanc insoluble dans l'acide azotique.

STRONTIUM

$Sr = 87,5$

A côté du baryum vient se placer le strontium : les composés de ce dernier métal offrent la plus grande analogie avec ceux du premier.

Le strontium, entrevu par H. Davy en 1808, a été isolé récemment par MM. Bunsen et Matthiessen à l'aide d'un procédé analogue à celui qui sert à la préparation du baryum. M. Matthiessen le décrit comme un métal jaune d'une densité de 2,50 à 2,58, plus dur que le plomb et décomposant l'eau déjà à froid.

Le strontium forme avec l'oxygène un *protoxyde* SrO et un *bioxyde* SrO^2.

Le *chlorure de strontium* $\overset{''}{Sr}Cl^2$, cristallise en aiguilles déliquescentes qui renferment trois molécules d'eau de cristallisation. Il est très-soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. La solution alcoolique brûle avec une flamme rouge.

L'*azotate de strontium* $(AzO^3)^2\dot{S}r$, qu'on prépare comme l'azotate de baryum, se dépose de sa solution aqueuse chaude en octaèdres anhydres, et cristallise à une basse température en tables clinorhombiques renfermant 5 molécules d'eau de cristallisation. (Laurent.)

On trouve dans la nature le *carbonate de strontium* $CO^3\dot{S}r$ (strontianite) et le *sulfate* $SO^4\dot{S}r$ (célestine). Ces deux sels sont insolubles dans l'eau et se déposent sous forme de précipités blancs, lorsqu'on ajoute un carbonate ou un sulfate soluble à la solution d'un sel de strontium. Toutefois le sulfate de strontium est moins insoluble que celui de baryum.

CALCIUM

$Ca = 40$

La chaux, que tout le monde connaît, est l'oxyde d'un métal qu'on nomme calcium. D'après MM. Liès-Bodard et Jobin, on peut isoler ce métal en décomposant l'iodure de calcium par le sodium dans un creuset de fer. M. Matthiessen l'a obtenu en décomposant le chlorure de calcium fondu par le courant de la pile.

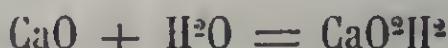
Le calcium présente un éclat jaune lorsqu'il est fraîchement limé. Il se ternit rapidement à l'air humide en se couvrant d'une couche grisâtre d'hydrate. Chauffé sur une lame de platine, il s'enflamme et brûle avec une flamme éblouissante. Il décompose l'eau à la température ordinaire.

OXYDE ET HYDRATE DE CALCIUM.

La *chaux* ou *oxyde de calcium* CaO s'obtient par la calcination du carbonate dans des fours particuliers qu'on nomme fours à chaux. Elle se présente en gros fragments grisâtres, compactes, durs, qui sont la *chaux vive*.

Elle est infusible aux températures les plus élevées. Exposée à l'air, elle attire l'humidité et l'acide carbonique; elle augmente de volume et finit par se convertir en une poudre blanche, mélange de carbonate et d'hydrate de calcium. Lorsqu'on l'arrose avec de l'eau, elle s'en imprègne sans donner lieu d'abord à aucun phénomène particulier; mais au bout de quelques instants, les morceaux imbibés d'eau commencent à s'échauffer et à répandre des vapeurs.

puis ils se fendillent et augmentent de volume; si la quantité d'eau est assez considérable, la chaux vive, après avoir *foisonné*, comme on dit, se convertit en une poudre blanche qui est la *chaux éteinte*; c'est l'hydrate calcique :



$$CaO + H^2O = CaO^2H^2$$

Lorsqu'on délaye la chaux éteinte dans l'eau, on obtient une bouillie blanche qu'on nomme *lait de chaux.*

Si on la jette sur un filtre, il passe une liqueur limpide qui possède une réaction alcaline, car elle renferme une petite quantité d'hydrate de calcium en dissolution; c'est l'*eau de chaux.*

Cet hydrate est plus soluble à chaud qu'à froid.

Emploi de la chaux dans les constructions. — Tout le monde sait qu'on fait un grand usage de la chaux dans les constructions, soit aériennes, soit hydrauliques. Les calcaires qui servent à la préparation de la chaux étant rarement purs, il en résulte que le produit de leur calcination offre diverses qualités, suivant la nature et les proportions des matières, avec lesquelles la chaux reste mélangée, et qui sont : une petite quantité de magnésie et d'oxyde de fer, et surtout de l'argile. On nomme *chaux grasse* celle qui provient de calcaires presque purs : en s'éteignant, elle s'échauffe et foisonne beaucoup. Elle forme avec l'eau une pâte liante et grasse, laquelle, mélangée avec du sable, donne les mortiers ordinaires. La *chaux maigre* provient de la calcination de calcaires impurs : elle renferme une petite quantité de magnésie, d'oxyde de fer et d'argile. Elle est grise, Au contact de l'eau, elle s'échauffe peu et augmente à peine de volume. Des calcaires renfermant 10 à 30 pour 100 d'argile donnent par la calcination des *chaux hydrauliques.* Celles-ci font *prise* sous l'eau, c'est-à-dire qu'elles s'y solidifient au bout de quelques jours et acquièrent peu à peu une grande dureté. Cette curieuse propriété motive leur emploi dans les constructions hydrauliques. De telles chaux sont jaunes : en s'éteignant, elles s'échauffent peu et n'augmentent guère de volume. Mélangées avec du sable, elles donnent des mortiers hydrauliques qui durcissent sous l'eau. On peut aussi préparer des mortiers possédant cette dernière propriété en mélangeant de la chaux avec des matières argileuses cuites, telles que tuiles, poteries, briques pilées. Certaines roches argileuses, de nature volcanique, comme les pouzzolanes, qui abondent près du Vésuve, donnent une chaux

hydraulique excellente, lorsqu'on les mélange avec de la chaux grasse.

On nomme *ciment* une varieté de chaux qui résulte de la calcination de calcaires renfermant de 40 à 50 pour 100 d'argile. Mélangé avec de l'eau, le ciment se prend, comme le plâtre, au bout de quelques instants en une masse solide. Vicat a fait voir qu'on pouvait se procurer artificiellement diverses varietés de chaux hydrauliques et de ciment, en cuisant convenablement du carbonate de chaux (craie de Meudon) avec des proportions variables d'argile. D'après lui, les mortiers aériens se prennent, par la raison que la chaux grasse attire peu à peu l'acide carbonique de l'air, formant un carbonate qui durcit et contracte une grande adhérence avec les grains de sable mélangés. Le durcissement des chaux et mortiers hydrauliques serait dû à une autre cause : l'argile qu'ils renferment à l'état anhydre tend, d'après Vicat, à s'hydrater et à former avec la chaux un silicate double d'alumine et de chaux, ou un silicate et un aluminate calciques, composés insolubles qui prennent une grande cohérence au contact de l'eau.

CHLORURE DE CALCIUM.


$CaCl^2$

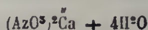
On le prépare en dissolvant le marbre blanc ou la craie dans l'acide chlorhydrique. Convenablement concentrée, cette solution laisse déposer de gros prismes à 6 pans qui renferment 6 molécules d'eau de cristallisation. Ils sont très-déliquescents et se dissolvent dans l'eau, en produisant un abaissement de température.

Expérience. Je mélange rapidement ces cristaux avec leur poids de neige ou de glace pilée; en plongeant un thermomètre dans ce mélange, je constate un abaissement notable de la température, qui peut aller jusqu'à — 45°.

Chauffés, ces cristaux fondent dans leur eau ; ils en perdent 4 molécules à 200° et le reste au-dessous du rouge, en même temps que la masse sèche subit la fusion ignée. Par le refroidissement, le chlorure de calcium fondu se prend en une masse blanche cristalline. C'est sous cette forme qu'on l'emploie ordinairement pour dessécher les gaz.

Le chlorure de calcium se dissout aisément dans l'alcool.

AZOTATE DE CALCIUM.



$$(AzO^3)^2\overset{''}{Ca} + 4H^2O$$

Ce sel se forme naturellement dans le voisinage de nos demeures, dans le sol de nos caves, dans les murs humides. Il est contenu dans ce qu'on nomme les matériaux salpêtrés. Il existe en dissolution dans certaines eaux de source et de puits. On l'obtient en saturant le carbonate de chaux par l'acide azotique. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise, mais difficilement, en prismes clinorhombiques, à 6 pans, déliquescents, renfermant 4 molécules d'eau de cristallisation.

CARBONATE DE CALCIUM.

(CARBONATE DE CHAUX.)



$$CO^3\overset{''}{Ca} = CaO,CO^2$$

On le rencontre dans la nature en grande abondance et sous différentes formes. A l'état cristallisé, il constitue le spath d'Islande et l'aragonite; le premier cristallise en rhomboèdres incolores, transparents, fortement biréfringents; le second en prismes droits à base rectangle.

Le marbre, les différents calcaires, la craie, constituent d'autres variétés de carbonate de chaux naturel. L'eau pure ne dissout que de faibles traces de ce sel; l'eau chargée d'acide carbonique en prend une plus grande quantité, en le convertissant en bicarbonate. C'est dans cet état qu'il est contenu dans les eaux telluriques (page 78).

On peut préparer le carbonate de calcium par double décomposition, en ajoutant une solution de carbonate de sodium à une solution de chlorure de calcium.

Chauffé au rouge vif, il se décompose complétement en chaux et anhydride carbonique.

SULFATE DE CALCIUM.

(SULFATE DE CHAUX.)



$$SO^4\overset{''}{Ca}$$

On rencontre ce sel sous deux états dans la nature. Anhydre, il constitue l'anhydrite des minéralogistes. Combiné avec 2 molécules

d'eau de cristallisation, il forme le gypse ou la pierre à plâtre. Le gypse se présente quelquefois en cristaux groupés sous forme de fer de lance, divisibles en lames minces et transparentes, et qui se laissent entamer par l'ongle. Certaines variétés de gypse constituent l'albâtre gypseux. Toutes ces variétés de sulfate de chaux hydraté renferment 21 pour 100 d'eau.

Chauffé à 80° dans un courant d'air ou à 115° en vase clos, le sulfate hydraté $SO^4Ca + 2H^2O$ abandonne 2 molécules d'eau et se convertit en sulfate de calcium anhydre. De 120 à 130°, cette déshydratation est rapide et complète. On l'effectue en grand dans les fours à plâtre. Dans cet état, le sulfate de chaux est apte à reprendre son eau de cristallisation.

Expérience. Je délaye dans l'eau du plâtre en poudre, de manière à former une bouillie claire, que je verse dans un moule. Au bout de quelques minutes, le tout s'est épaissi de manière à former une masse compacte qui remplit exactement toute la cavité du moule. En s'hydratant, les particules du sulfate de calcium ont pris la forme cristalline et ont éprouvé une augmentation de volume.

Cette importante propriété motive l'emploi du plâtre dans les constructions.

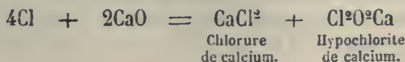
Le sulfate de calcium est peu soluble dans l'eau. 1,000 parties d'eau bouillante en dissolvent un peu plus de 2 parties ; à 35°, elles en dissolvent 2,64 parties ; à 20°, 2,05 parties.

HYPOCHLORITE DE CALCIUM.



$$Cl^2O^2\overset{\text{''}}{Ca} = CaO,Cl^2O$$

Ce sel existe dans un produit très-employé dans les arts sous le nom de *chlorure de chaux*, et qu'on obtient en exposant la chaux bien hydratée à l'action du chlore ; c'est un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite calcique :



$$4Cl + 2CaO = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Hypochlorite de calcium.}}{Cl^2O^2Ca}$$

Pour exécuter cette opération dans les arts, on fait passer un courant de chlore sur de la chaux éteinte, en couches minces, sur les tablettes disposées le long des murs d'une chambre en maçonnerie. Le chlore est préparé dans des tourilles en grès A, chauffées au

bain-marie, lavé dans des bonbonnes D, puis conduit dans la partie supérieure de la chambre par le tube G. Pour assurer la conservation du chlorure de chaux, on y laisse toujours un excès de chaux.

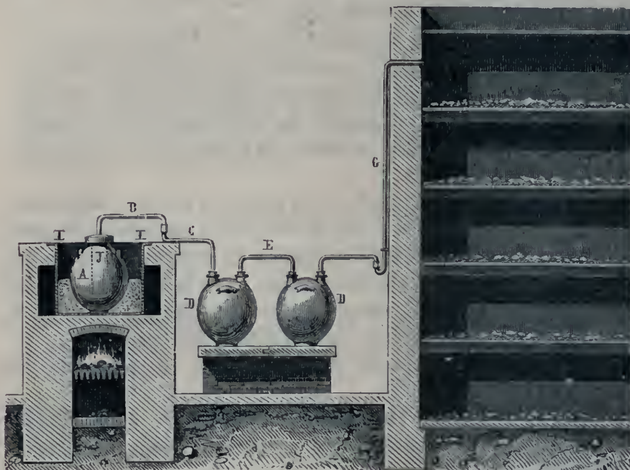


Fig 101.

Le chlorure de chaux est un agent décolorant très-énergique ; il doit cette propriété à l'hypochlorite de calcium qu'il renferme et qui se décompose sous l'influence des acides.

Expérience. Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution de chlorure de chaux : immédiatement du chlore se dégage avec effervescence.

Voici comment on peut concevoir cette réaction :

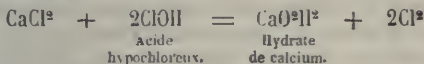
L'acide chlorhydrique commence par former de l'acide hypochloreux avec l'hypochlorite :



$$2HCl + \underset{\text{Hypochlorite calcique.}}{Cl^2O^2Ca} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{2ClOH}$$

Dans la seconde phase de la réaction, l'acide hypochloreux, mis

en liberté, en réagissant sur le chlorure de calcium, forme de la chaux et du chlore :

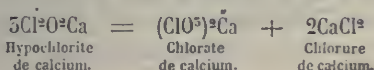


$$CaCl^2 + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{2ClOH} = \underset{\text{Hydrate de calcium.}}{CaO^2H^2} + 2Cl^2$$

L'hydrate de calcium est saturé par un excès d'acide chlorhydrique, de manière à reconstituer du chlorure de calcium. Ce sel est donc sans cesse décomposé et reformé de nouveau.

La décomposition du chlorure de chaux s'accomplit sous l'influence des acides les moins énergiques, tels que l'acide carbonique.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de chlorure de chaux, l'hypochlorite qu'elle renferme se convertit en chlorate et en chlorure.



$$\underset{\text{Hypochlorite de calcium.}}{3Cl^2O^2Ca} = \underset{\text{Chlorate de calcium.}}{(ClO^3)^2Ca} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{2CaCl^2}$$

Caractères des sels de calcium. — Ils ne se précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbonate sodique y forme un précipité blanc gélatineux. L'acide sulfurique et les sulfates solubles y font naître un précipité, si les liqueurs sont concentrées ou moyennement étendues. L'acide oxalique, ou mieux l'oxalate d'ammonium, produit dans les solutions calciques, même les plus étendues, un précipité blanc d'oxalate calcique.

MAGNÉSIUM



$Mg = 24$

Expérience. Voici un faisceau de fils métalliques d'un blanc grisâtre, peu brillants, légers. Je chauffe un des bouts dans la flamme d'une lampe à alcool, et, dès qu'il est incandescent, je plonge les fils dans un flacon d'oxygène. Ils brûlent avec un éclat incomparable que l'œil ne supporte pas : en même temps, le flacon se remplit de fumée, qui se condense en une poussière blanche, produit de la combustion. Cette poussière est la magnésie, et le métal qui l'a formée est le magnésium. Il a été découvert par M. Bussy. M. Matthiessen l'a obtenu en décomposant le chlorure de magnésium fondu par le courant de la pile.

Préparation. — Pour préparer le magnésium en quantité no-

table, MM. Deville et Caron recommandent de chauffer au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de 600 grammes de chlorure de magnésium, de 100 grammes de chlorure de sodium, de 100 grammes de fluorure de calcium et de 100 grammes de sodium coupé en petits morceaux. Le chlorure de magnésium est réduit par le sodium, et le magnésium se rassemble en globules, au milieu de la masse fondue, qu'on a soin d'agiter avec une baguette de fer. Ces globules, incrustés après le refroidissement dans la scorie, sont rassemblés et introduits dans une nacelle de charbon, qu'on chauffe au rouge vif dans un courant d'hydrogène. Le magnésium se volatilise et se condense plus loin. On le fond avec un flux composé de chlorure de magnésium, de chlorure de sodium et de fluorure de calcium. Le métal se rassemble au fond du creuset.

Le magnésium possède une densité de 1,74 à 1,75. Il fond vers 500°. Il décompose l'eau à froid, mais lentement.

OXYDE DE MAGNÉSIUM OU MAGNÉSIE.



MgO

Ce corps s'obtient en calcinant la magnésie blanche ou hydrocarbonate de magnésium. C'est une poudre blanche, légère, insipide, infusible. Elle ne se dissout pas dans l'eau, mais s'y combine en se transformant en hydrate $MgO^2H^2 = MgO,H^2O$. Un papier de tournesol rouge, plongé dans cette bouillie, bleuit lentement.

L'hydrate de magnésium se précipite, lorsqu'on ajoute une solution de potasse caustique à la solution d'un sel de magnésium.

La magnésie calcinée est fréquemment employée en médecine.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

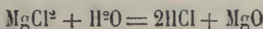


$MgCl^2$

On le connaît à l'état anhydre et à l'état cristallisé. Pour préparer le chlorure de magnésium anhydre, on dissout le carbonate dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la solution du chlorhydrate d'ammoniaque et l'on évapore à siccité. On obtient ainsi un chlorure double de magnésium et d'ammonium, qu'on peut dessécher parfaitement. On introduit la masse sèche dans un creuset de terre, et l'on chauffe : le chlorure d'ammonium se volatilise et le chlo-

rure de magnésium reste à l'état fondu, et se prend par le refroidissement en une masse nacrée et incolore.

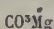
Il est très-soluble dans l'eau. Une solution de carbonate de magnésium dans l'acide chlorhydrique, convenablement concentrée, laisse déposer des cristaux prismatiques déliquescents, qui renferment 6 molécules d'eau de cristallisation. On ne saurait ni dessécher ces cristaux, ni même évaporer à siccité la solution qui les a laissés déposer, sans décomposer le chlorure par l'action de l'eau; le chlorure de magnésium se convertit, en effet, dans ces circonstances, en acide chlorhydrique et en magnésie.



$$MgCl^2 + H^2O = 2HCl + MgO$$

CARBONATE DE MAGNÉSIUM.

(CARBONATE DE MAGNÉSIE.)

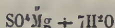


$$CO^3\ddot{M}g$$

On trouve dans la nature du carbonate anhydre CO^3Mg (giobertite), qui cristallise en rhomboèdres, très-voisins de ceux de la chaux carbonatée. On rencontre aussi des amas considérables d'un carbonate double magnésien et calcaire, qu'on désigne sous le nom de *dolomie*.

Lorsqu'on précipite une solution bouillante de sulfate de magnésium par un excès de carbonate sodique, il se dégage du gaz carbonique, et il se forme un précipité qui renferme à la fois du carbonate et de l'hydrate de magnésium (hydrocarbonate de magnésium). Séché, ce précipité constitue la *magnésie blanche* des pharmacies.

SULFATE DE MAGNÉSIUM.



$$SO^4\ddot{M}g + 7H^2O$$

Ce sel existe en dissolution dans l'eau de la mer et dans certaines eaux minérales purgatives, comme celles de Sedlitz, en Bohême, et d'Epsom, en Angleterre. De là le nom de sel de Sedlitz ou sel d'Epsom qu'on donnait autrefois à ce sel.

A Stassfurth, on le rencontre cristallisé avec une molécule d'eau (kiesérite) et mélangé avec du sulfate anhydre.

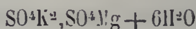
Il se dépose des eaux mères des marais salants, lorsqu'elles s'évaporent à la température de l'été. (Balard.)

Lorsqu'il se sépare à la température ordinaire de sa solution aqueuse, moyennement concentrée à chaud, il cristallise en prismes orthorhombiques, incolores, transparents. A 0°, il se dépose avec 12 molécules d'eau ; à 30°, avec 6 molécules.

Sa saveur est désagréable, à la fois salée et amère. Lorsqu'on chauffe le sulfate de magnésium cristallisé avec 7 molécules d'eau, il fond d'abord dans son eau, et en perd ensuite 6 molécules. A 132°, il en retient encore une molécule, qu'il ne perd qu'à 210°.

Il est très-soluble dans l'eau. 100 parties d'eau à 0° dissolvent 25,76 parties de sulfate anhydre, et, pour chaque degré de température, 0,47816 en plus. (Gay-Lussac.)

Le sulfate de magnésium forme avec le sulfate de potassium un sulfate double.



$$SO^4K^2,SO^4Mg + 6H^2O$$

Caractères des sels magnésiens. — Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbonate de sodium y fait naître un précipité blanc floconneux. La potasse et l'ammoniaque y forment un précipité blanc. L'ammoniaque ne les précipite pas d'une liqueur acide ou additionnée de sels ammoniacaux. Le phosphate sodique, additionné d'ammoniaque, y forme un précipité grenu de phosphate ammoniaco-magnésien.

ALUMINIUM

$Al = 27$

Voici un métal qui est resté longtemps à l'état de curiosité chimique, et qui est devenu usuel depuis quelques années. Il a été découvert, en 1827, par M. Wœhler. M. H. Sainte-Claire Deville a réussi, en 1854, à le préparer en grand. On l'obtient en décomposant, par le sodium, le chlorure double d'aluminium et de sodium :



$$Al^2Cl^6,2NaCl + 3Na^2 = 8NaCl + Al^2$$

Dans l'industrie, on exécute cette opération dans un four à réverbère, chauffé au rouge vif et dans lequel on projette un mélange de sodium, de chlorure double d'aluminium et de sodium, et de *cryolithe*. Ce dernier corps sert de fondant. C'est un fluorure double d'aluminium et de sodium qu'on trouve au Groënland.

L'aluminium est un métal blanc dont la surface polie présente

une teinte légèrement bleuâtre. Il est ductile, malléable, très-sonore, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est aussi léger que le verre et la porcelaine, sa densité ne dépassant pas 2,56.

L'aluminium est inaltérable à l'air, même humide. Chauffé en feuilles minces, dans un courant d'oxygène, il brûle et se convertit en alumine. Les acides azotique et sulfurique l'attaquent difficilement. L'acide chlorhydrique le dissout rapidement avec dégagement d'hydrogène. Il est attaqué de même par les solutions bouillantes de potasse et de soude ; il se dégage de l'hydrogène et il se forme des aluminates.

OXYDE D'ALUMINIUM OU ALUMINE.



Al^2O^3

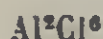
Le *corindon*, pierre précieuse, très-dure, est formé par de l'alumine anhydre. On le nomme *rubis oriental* lorsqu'il est coloré en rouge, *saphir* lorsqu'il présente une coloration bleue, *topaze orientale* lorsqu il offre une teinte jaune. L'*émeri* est une sorte de corindon opaque, granulaire et coloré par une petite quantité d'oxyde de fer.

Lorsqu'on ajoute du carbonate d'ammoniaque à une solution d'alun, il se dégage du gaz carbonique et il se forme un précipité gélatineux qui est de l'alumine hydratée.

Ce précipité se dissout aisément dans la potasse caustique. Chauffé, il perd de l'eau et se convertit en alumine sèche. Celle-ci est indécomposable par la chaleur. Elle ne fond que dans la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. En fondant au chalumeau oxhydrique de l'émeraude de Limoges, avec diverses substances, telles que le sable, le kaolin, le talc, la chaux ajoutés comme fondants, M. Gaudin est parvenu à fabriquer des pierres fines, inattaquables à la lime et au moins aussi dures que le cristal de roche.

L'alumine est irréductible par le charbon aux plus hautes températures ; elle ne se réduit que par l'action combinée du charbon et du chlore : il se forme alors du chlorure d'aluminium.

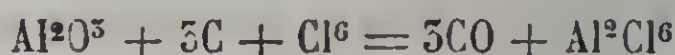
CHLORURE D'ALUMINIUM.



Al^2Cl^6

Lorsqu'on dirige un courant de chlore sur un mélange incandes-

cent d'alumine et de charbon ; il se forme du chlorure d'aluminium et de l'oxyde de carbone (Oersted).



$$Al^2O^3 + 3C + Cl^6 = 3CO + Al^2Cl^6$$

Le chlorure d'aluminium ainsi formé est une substance cristalline blanche, quelquefois légèrement colorée en jaune, fusible, et se volatilisant à une température peu supérieure à 100°. Exposé au contact de l'air, il répand des fumées blanches et attire l'humidité. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur.

On obtient une solution de chlorure d'aluminium en dissolvant l'alumine en gelée dans l'acide chlorhydrique. Évaporée, cette solution se décompose à un certain degré de concentration ; elle dégage de l'acide chlorhydrique et laisse de l'alumine.

Le chlorure d'aluminium se combine facilement avec le chlorure de sodium pour former un chlorure double, $Al^2Cl^6,2NaCl$ fusible vers 200°.

SULFATE D'ALUMINIUM.



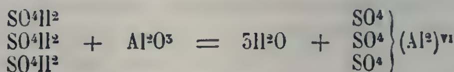
$$(SO^4)^3Al^2 + 18H^2O$$

On le prépare dans les arts en chauffant avec l'acide sulfurique des argiles non ferrugineuses. Il cristallise, mais difficilement, en aiguilles et en lames minces et nacrées. Dans cet état, il renferme 18 molécules d'eau de cristallisation. Il se dissout dans 2 parties d'eau froide. Chauffé il perd d'abord son eau, puis à une température plus élevée, de l'acide sulfurique anhydre et laisse un résidu d'alumine.



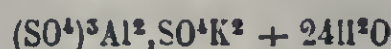
$$(SO^4)^3Al^2 = 3SO^3 + Al^2O^3$$

On voit que le sulfate d'aluminium représente 3 molécules d'acide sulfurique dans lesquelles les 6 atomes d'hydrogène seraient remplacés par Al^2 hexatomique.



$$\begin{matrix} SO^4H^2 \\ SO^4H^2 \\ SO^4H^2 \end{matrix} + Al^2O^3 = 3H^2O + \left.\begin{matrix} SO^4 \\ SO^4 \\ SO^4 \end{matrix}\right\} (Al^2)^{vi}$$

SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM OU ALUN.



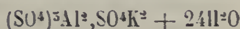
$$(SO^4)^3Al^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

Expérience. Qu'on verse dans une solution concentrée de sulfate de potassium, une solution concentrée de sulfate d'aluminium ; en

agitant le liquide avec une baguette, on voit se former aussitôt un dépôt cristallin qui est de l'alun, combinaison des deux sulfates.

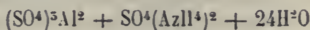
Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout abondamment dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement en octaèdres volumineux et transparents. Chauffés, ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation (24 molécules). En la perdant, la masse fondue se boursoufle beaucoup. On peut obtenir l'alun cristallisé en cubes. C'est sous cette forme qu'on le prépare dans le voisinage de Civita-Vecchia en exploitant un minéral qui renferme les éléments de l'alun, avec un grand excès d'alumine, et qui est connu sous le nom d'*alunite*. Cet alun cubique porte le nom d'*alun de Rome*.

On peut l'obtenir, dans les laboratoires, en ajoutant à une solution chaude d'alun ordinaire une petite quantité de carbonate de potasse, de manière que le précipité, d'abord formé, se dissolve de nouveau par l'agitation. En se refroidissant la liqueur laisse déposer des cristaux cubiques ordinairement opaques. Ceux-ci se forment sous l'influence d'une très-petite quantité de sulfate basique (sulfate d'aluminium combiné avec un excès d'alumine) que la liqueur renferme, et qui passe peut-être dans les cristaux. A cette légère différence près, l'alun octaédrique et l'alun cubique possèdent la même composition. Celle-ci est exprimée par la formule.



$$(SO^4)^3Al^2,SO^4K^2 + 24H^2O$$

On obtient un *alun ammoniacal* en ajoutant du sulfate d'ammonium à une solution de sulfate d'aluminium. Cet alun possède une constitution analogue à celle de l'alun ordinaire, et est isomorphe avec lui. Il renferme :



$$(SO^4)^3Al^2 + SO^4(AzH^4)^2 + 24H^2O$$

Fortement calciné, il laisse un résidu d'alumine pure.

On connaît d'autres aluns, dans lesquels les sesquioxydes de fer, de manganèse, de chrome, jouent le rôle de l'alumine dans la formation d'aluns *isomorphes*. (Mitscherlich.) En réagissant sur l'acide sulfurique, ces sesquioxydes forment des sulfates analogues au sulfate d'aluminium et dont la composition est exprimée par la formule $R^2O^3,3SO^3 = (SO^4)^3\overset{VI}{R^2}$. Ils forment avec les sulfates SO^4M^2 des aluns qui cristallisent tous en octaèdres réguliers et qui peuvent se mêler dans

un seul et même cristal sans que la forme de celui-ci soit altérée par l'effet d'un tel mélange.

Voici la nomenclature et la composition de quelques-uns de ces importants composés :

Alun de manganèse.	$(SO^4)^3Mn^2,SO^4K^2$	+	$24H^2O$
Alun de fer.	$(SO^4)^3Fe^2,SO^4K^2$	+	$24H^2O$
Alun de chrome. . .	$(SO^4)^3Cr^2,SO^4K^2$	+	$24H^2O$

On voit que tous ces sulfates doubles possèdent une composition atomique semblable à celle de l'alun ordinaire.

Les composés aluminiques sont très-répandus dans la nature. Le feldspath orthose est un silicate double d'aluminium et de potassium. Ce dernier métal est remplacé par le sodium dans l'albite, par le calcium dans la labradorite.

Il existe un grand nombre d'autres minéraux qui renferment du silicate d'aluminium combiné à des silicates alcalins ou terreux. Tels sont le grenat, l'idocrase, le mica, etc. Les zéolithes sont des silicates d'aluminium renfermant de l'eau de cristallisation.

L'argile est un silicate d'aluminium hydraté. Elle résulte de la désagrégation du feldspath par l'action de l'eau et de l'air, le silicate alcalin étant dissous et éliminé peu à peu. L'argile la plus pure se nomme *kaolin* ou terre à porcelaine. Dans le kaolin, l'acide silicique, l'alumine et l'eau sont combinés dans les proportions indiquées par la formule $2SiO^2,Al^2O^3,2H^2O$.

Parmi les argiles, on distingue les *argiles plastiques*, qui forment avec l'eau une pâte liante et qui acquièrent par la cuisson une grande dureté, sans fondre : elles servent à la fabrication des poteries, des briques réfractaires, des creusets. Les *terres à foulon* sont des argiles qui forment avec l'eau une pâte peu liante et qu'on emploie pour le dégraissage et le foulage des draps.

Les *marnes* sont des mélanges intimes d'argile et de craie, employés en agriculture.

Poteries. — L'argile est la base de toutes les poteries. On y ajoute généralement une matière étrangère, telle que le sable, le feldspath, le quartz pulvérisé, etc., qui diminue à la fois la plasticité de l'argile et le retrait qu'elle éprouve par la cuisson. On divise les poteries en poteries demi-vitrifiées, telles que les porcelaines et

les grès, et en poteries à pâte poreuse, telles que les faïences, les poteries communes et les terres cuites.

Porcelaines. Elles sont fabriquées avec le kaolin, auquel on ajoute du sable, qui en diminue le retrait, et du feldspath, qui lui fait éprouver un commencement de fusion et rend la masse translucide. Ces matières, finement pulvérisées et mélangées avec de l'eau, sont converties en une pâte que l'on malaxe longtemps pour la rendre homogène, Les pièces façonnées avec cette pâte sont soumises à une première cuisson, qui leur donne une certaine cohérence. La porcelaine *dégourdie* et poreuse que l'on obtient ainsi doit être enduite d'un vernis ou *couverte* qui doit fondre et s'étaler à la surface. Ce vernis est formé par la pegmatite, mélange de quartz et de kaolin qu'on réduit en poudre impalpable. Celle-ci étant délayée dans l'eau, les pièces sont plongées dans cette bouillie. Elles sont alors prêtes à subir une seconde cuisson, dans des fours où la température est assez élevée pour fondre la couverte et faire éprouver à la pâte un commencement de vitrification.

Grès cérames. On les fabrique avec les matériaux employés pour la porcelaine, mais moins purs; aussi sont-ils légèrement colorés. On les cuit à une haute température, et on les recouvre d'un vernis en jetant dans le four, sur les objets incandescents, du sel marin humide ; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme un silicate double d'aluminium et de sodium qui fond et s'étale à la surface.

Faïences. Elles sont fabriquées avec de l'argile plastique mêlée de quartz réduit en poudre impalpable.

Les pièces façonnées avec cette pâte sont soumises à une première cuisson, puis recouvertes d'un vernis fusible, formé de quartz, de carbonate de potasse et d'oxyde de plomb. Par une seconde cuisson, la pièce se recouvre d'une couche vitreuse et imperméable, de silicate double de potassium et de plomb. Ce vernis est transparent. Pour les faïences communes, il convient de le rendre opaque en y ajoutant de l'oxyde d'étain. C'est un véritable émail.

Les *poteries communes* qui servent aux usages culinaires sont faites avec de l'argile ferrugineuse, mêlée de sable et de marne. Leur couverte est formée par un silicate double d'aluminium et de plomb.

FER

Fe = 56

État naturel et métallurgie. — Le fer est le plus important de tous les métaux. La préparation et le travail en sont difficiles. Aussi n'est-il pas le premier des métaux dont l'homme civilisé ait fait usage. Chacun sait que l'âge de bronze a précédé l'âge de fer. Les premiers hommes qui ont employé ce métal l'ont extrait peut-être de ces masses qui tombent de temps en temps à la surface du globe et qu'on connaît sous le nom de météorites. Leur principal élément est le fer métallique. Il y est allié au nickel, au cobalt, au chrome.

On emploie le fer sous trois états : à l'état de fer doux, de fonte, d'acier. Le fer doux est du fer presque pur ; la fonte est une combinaison de fer avec du charbon et du silicium ; l'acier renferme pareillement du charbon, mais en moindre proportion que la fonte.

Les principaux minerais de fer sont le fer magnétique ou pierre d'aimant Fe^3O^4, le fer oligiste et l'hématite rouge Fe^2O^3, le fer spathique ou carbonate ferreux CO^3Fe. Les différents hydrates de sesquioxyde de fer (fer oolithique, hématite brune, etc.) et le carbonate ferreux mêlé d'argile (fer limoneux), plus abondants que les précédents, sont moins riches et moins estimés.

Tous ces minerais sont oxydés. La métallurgie du fer consiste à les réduire par le charbon, et à séparer le fer réduit de la gangue qui est ordinairement siliceuse. Deux méthodes sont en usage pour arriver à ce but. La première consiste à chauffer des minerais riches, avec du charbon seulement : une partie de l'oxyde de fer se combine alors avec la gangue pour former une scorie très-fusible (silicate double d'alumine et de fer). C'est la méthode *catalane*. L'autre consiste à mélanger le minerai avec du charbon et du carbonate de chaux : la gangue se combine alors avec la chaux pour former un silicate double d'alumine et de chaux qui ne fond qu'à une température très-élevée. Dans ces conditions, le fer s'unit à une portion du charbon pour former de la *fonte*. C'est la méthode des *hauts fourneaux*.

1° *Méthode catalane*. On ne peut l'appliquer avec avantage qu'à des minerais très-riches, dans des pays où le combustible est cher, comme en Espagne, dans les Pyrénées, en Corse.

La figure 102 représente un four catalan. C'est un four à cuve en maçonnerie avec un creuset. On y place, sur une couche de charbon de bois bien allumée, deux tas juxtaposés : l'un de charbon, du côté de la tuyère; l'autre de minerai, du côté opposé. Le premier est double de l'autre. On alimente la combustion par le vent d'une soufflerie D qui arrive au bord du creuset. Le gaz carbonique produit de ce côté se convertit, dans l'épaisseur du foyer de charbon, en oxyde de carbone, qui réduit le minerai en le traversant, et repasse lui-même à l'état de gaz carbonique. Il se forme ainsi du fer métallique. En même temps, une portion de l'oxyde ferrique, réduit à l'état d'oxyde ferreux, se combine avec la gangue pour former un silicate double alumino-ferreux qui est très-fusible et qui constitue le *laitier*. Quant au fer réduit, il se rassemble dans le creuset sous forme d'une masse spongieuse, que l'on agglutine et que l'on forge sous le marteau.

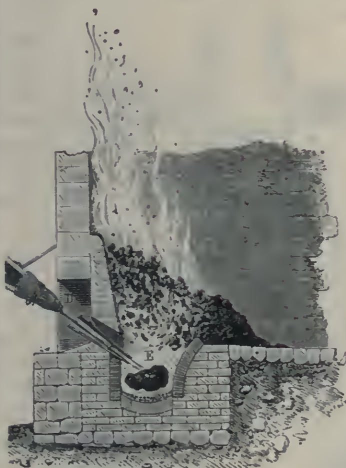


Fig. 102.

2° *Méthode des hauts fourneaux.* On peut y traiter tous les minerais de fer.

Après les avoir bocardés, on les mêle avec du calcaire (castine) et on introduit le mélange par couches alternatives avec du charbon de terre dans le haut fourneau.

Le haut fourneau offre la forme de deux troncs de cône superposés par leur base. Il est fermé à la partie inférieure où l'on injecte par les tuyères l'air destiné à alimenter la combustion. Il est ouvert à son sommet où on le charge continuellement, à mesure que la masse incandescente s'affaisse dans le fourneau, et que la masse fondue est extraite au dehors. Celle-ci se rassemble d'abord dans une cavité placée au-dessous du point où arrive le vent de la tuyère, et se sépare

dans ce *creuset*, en métal qui gagne le fond et en *laitier* qui déborde et coule au dehors. Quand le creuset est rempli de fonte, on fait couler

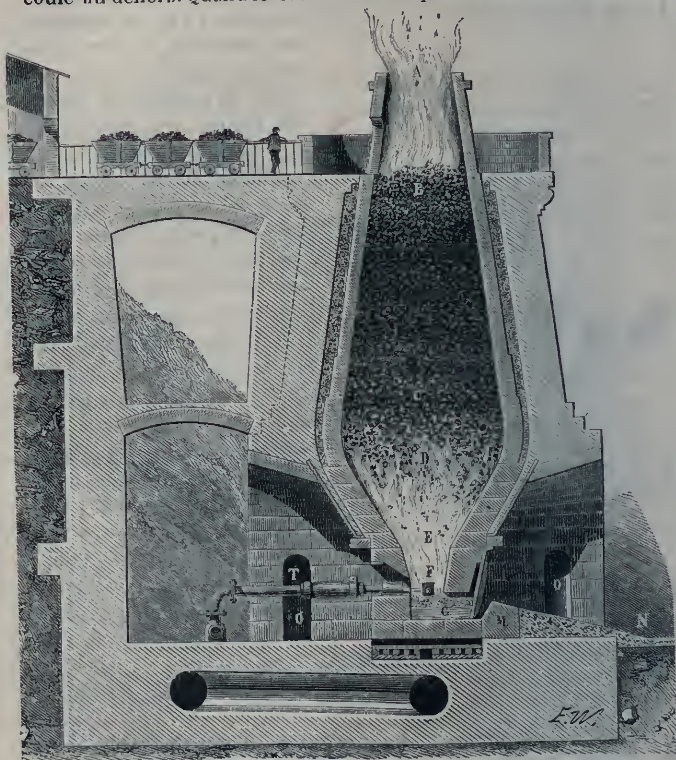


Fig. 103.

celle-ci dans des canaux creusés dans du sable, sur le sol de l'usine. Dans ces sortes de moules, elle se solidifie sous forme de masses à section demi-circulaire, qui portent le nom de *gueuses*.

Les réactions qui se passent dans le haut fourneau présentent un grand intérêt. A la partie inférieure où la température est la plus élevée, il se produit du gaz carbonique, par la combustion du char-

bon ; plus haut, dans la partie évasée, ce gaz est réduit par le charbon incandescent, en oxyde de carbone ; plus haut encore, dans la partie où le haut fourneau se rétrécit de nouveau, et où la température atteint le rouge sombre, le gaz oxyde de carbone réduit l'oxyde de fer. Il se forme là une masse spongieuse de fer métallique.

En descendant, ce fer s'unit au charbon pour former la *fonte*. En même temps, la silice de la gangue se combine avec la chaux pour former un silicate qui fond et qui va constituer le laitier. Une petite quantité de l'acide silicique est réduite dans la partie la plus chaude du fourneau, avec formation de silicium qui passe dans la fonte.

L'*affinage* a pour but de réduire la fonte en fer doux. Cette opération consiste à enlever à la fonte la plus grande partie de son charbon. Pour cela on la fond au contact de l'air : le silicium, une partie du charbon et même une petite quantité de fer s'oxydent pour former un silicate basique dont l'excès d'oxyde finit par être réduit par le charbon de la fonte. Celle-ci, appauvrie en charbon et en silicium, devient moins fusible et se convertit en masses spongieuses de fer doux. L'ouvrier rassemble ces masses et les porte sous le marteau qui en exprime les scories. Cet affinage se fait au charbon de bois. Un autre procédé consiste à faire l'affinage à la houille. On commence par fondre le métal au feu de coke dans un four rectangulaire. En injectant de l'air à la surface de la fonte et dans la masse du coke incandescent, on dépouille la fonte brute de son silicium et d'une portion de son charbon. Le métal ainsi affiné (fine-metal) est fondu ensuite sur la sole d'un fourneau à réverbère, sous une couche de scories ferrugineuses et de battitures de fer. L'oxygène de ces matières brûle le carbone de la fonte. Cette dernière opération porte le nom de *puddlage*.

Préparation du fer pur. On obtient du fer pur en réduisant l'oxyde ferrique pur par l'hydrogène à une température voisine du rouge, ou encore en réduisant du chlorure ferreux anhydre, placé dans un tube de porcelaine incandescent, par un courant de gaz hydrogène. Celui-ci se porte sur le chlore pour former de l'acide chlorhydrique et le fer reste sous forme de masse grise, spongieuse, douée de l'éclat métallique à l'endroit où elle revêt la surface de la porcelaine. (Peligot.)

Propriétés du fer doux. — Le fer forgé en barres n'est point

chimiquement pur. Il renferme une très-petite quantité de carbone, des traces de silicium, de soufre, de phosphore et même d'azote. Le fer doux le plus pur est celui qui est étiré et qui forme les fils de clavecin ou les pointes de Paris.

La densité du fer forgé varie de 7,4 à 7,9. Ce métal est très-tenace, ductile et malléable. Le fer réduit en feuilles se nomme tôle. La tôle recouverte d'une couche d'étain constitue le fer-blanc. On nomme fer galvanisé le fer recouvert d'une couche de zinc.

Le fer ne fond qu'aux températures les plus élevées qu'on puisse produire dans un fourneau à vent. Ramolli par une forte chaleur rouge, il peut se souder à lui-même, propriété très-importante pour le travail de ce métal

Le fer obéit à l'action de l'aimant : il est magnétique; mais il n'est pas susceptible comme l'acier de s'aimanter. c'est-à-dire de devenir aimant lui-même.

Il se conserve sans altération dans l'air sec, à la température ordinaire. Au rouge, il absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde noir de fer (oxyde des battitures).

On peut obtenir le fer sous forme d'une poussière noire très-ténue, en réduisant l'oxyde ferrique très-divisé par un courant d'hydrogène, à une température aussi basse que possible. Dans cet état, le fer s'enflamme à l'air, à la température ordinaire : il est *pyrophorique.*

Le fer s'oxyde rapidement dans l'air humide ; il se couvre de rouille, et la rouille est un hydrate ferrique. On admet que l'oxydation du fer mouillé par l'eau s'accomplit d'abord aux dépens de l'oxygène dissous dans cette eau, et qu'elle continue avec plus d'intensité dès qu'une légère couche d'hydrate ferrique s'est déposée sur le métal. Cet hydrate formant avec le fer lui-même un couple voltaïque, il en résulte que l'eau est décomposée : l'hydrogène déplacé par le fer s'unit en partie à l'azote de l'air pour former de l'ammoniaque. On a observé, en effet, que la rouille renferme toujours une petite quantité d'ammoniaque.

Le fer décompose l'eau à la température rouge, en mettant l'hydrogène en liberté (page 73). Il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'un gaz hydrogène impur et fétide. Son oxydation par l'acide azotique présente des phénomènes curieux.

Expériences. 1° Je verse de l'acide azotique faible sur des pointes

de Paris bien brillantes : le métal est immédiatement attaqué et se dissout avec un dégagement abondant de vapeurs rouges.

2° D'un autre côté, le même métal n'est pas attaqué par l'acide azotique très-concentré (monohydraté). Ce liquide jaune surnage les pointes de Paris, et c'est à peine si je vois quelques bulles très-petites se dégager de la surface du métal. Je décante maintenant l'acide concentré et je le remplace par l'acide faible qui tout à l'heure attaquait si vivement le métal : il ne l'attaque plus.

En séjournant dans l'acide concentré, le fer est devenu *passif;* il s'est recouvert d'une mince couche de gaz qui protége maintenant sa surface. Mais il suffit que je le touche en un point quelconque, avec un fil de cuivre, que je plonge rapidement dans la liqueur, pour que l'action de l'acide sur le fer se manifeste de nouveau et à l'instant même.

Ces phénomènes singuliers se rattachent à ce qu'on nomme la *passivité* du fer.

Fontes et aciers. — Les propriétés et l'aspect de la *fonte* varient avec la proportion de charbon et de silicium qu'elle contient. Le fer ne forme point avec ces corps un composé défini. Ils semblent s'être dissous dans la fonte tant qu'elle est liquide. Lorsque, étant saturée de charbon, elle se refroidit brusquement, elle forme des masses dures et cassantes, plus blanches que le fer, et qui semblent homogènes. C'est la *fonte blanche.* Soumise à un refroidissement lent, elle laisse déposer, à l'état de graphite lamelleux, une portion notable du charbon qu'elle renferme. Moins homogène, elle est alors douée d'une certaine malléabilité. C'est la *fonte grise.*

Certaines fontes renferment des traces de soufre et de phosphore. Celles-ci restent blanches, même après un refroidissement très-lent. D'autres sont *lamelleuses* et *miroitantes:* elles renferment du manganèse et sont très-riches en charbon.

La proportion de carbone que renferment les fontes varie entre 2 et 5, 5. p. 100. L'*acier* est moins carburé : il renferme de 0,7 à 2 p. 100 de charbon. Les quantités de carbone que renferment les aciers et même les fontes sont telles, qu'il est difficile de supposer que ces produits constituent de véritables carbures de fer.

On peut obtenir de l'acier par une décarburation partielle de la fonte. C'est la fonte manganésifère qui est surtout propre à cet usage. On la soumet à un affinage partiel en la maintenant pendant quelques heures à l'état liquide sous une couche de scories riches

en oxyde de fer. Une partie du carbone de la fonte est brûlée par l'oxygène de cet oxyde. On obtient ainsi l'*acier naturel.*

Le fer doux peut être converti en acier. L'opération s'exécute dans des caisses en briques réfractaires dans lesquelles on introduit, par couches alternatives, des barres de fer, du charbon de bois pulvérisé et mêlé avec une petite quantité de cendres et de sel marin. Les barres se trouvant ainsi isolées au milieu d'un lit de charbon, on chauffe au rouge, dans un four, les caisses fermées. Le métal incandescent s'imprègne de charbon et se trouve converti, l'opération terminée, en acier, dit *de cémentation.*

L'acier le plus homogène et le plus estimé est l'*acier fondu.* On l'obtient en fondant l'acier brut dans des creusets placés dans un four à vent.

Récemment M. Bessemer est parvenu à introduire dans la fabrication de l'acier un perfectionnement important. Son procédé consiste à introduire dans du fer fondu et complétement affiné des quantités variables d'une fonte convenablement choisie.

Dans ce procédé, qui porte le nom de son inventeur, la décarburation préalable de la fonte, que l'on veut transformer en acier, est produite sous l'influence d'un courant d'air arrivant sous pression dans le métal en fusion. L'opération s'effectue dans l'appareil représenté (*fig.* 104), et que l'on nomme *convertisseur*. Cet appareil, qui présente une forme ovoïde, est construit en tôle avec un fort revêtement de briques réfractaires. On peut lui imprimer un mouvement de bascule. L'air arrive sous pression par la tuyère qui débouche dans la partie inférieure du convertisseur. Pour faire fonctionner celui-ci, on le remplit



Fig. 104.

d'abord de coke incandescent dont on active la combustion par la soufflerie. Quand il est porté à la température blanche, on vide le coke et on le remplace par de la fonte en fusion, en inclinant le convertisseur, pour empêcher le métal fondu de couler dans la tuyère. On fait alors marcher la soufflerie et l'on redresse l'appareil. L'air comprimé barbotte dans la fonte et en brûle tout le carbone. L'orifice supérieur de l'appareil donne issue à une flamme d'une grande intensité. L'aspect de cette flamme permet de juger de la marche de l'opération et en indique très-nettement le terme. A ce moment, on incline l'appareil, on arrête l'insufflation de l'air, et on ajoute au fer affiné la quantité de fonte nécessaire pour le transformer en acier, environ 7 p. 100. On coule ensuite cet acier fondu dans des cylindres préalablement chauffés.

Tout le monde connait les précieuses qualités de l'acier. Il est susceptible d'un beau poli. Il est ductile et malléable comme le fer et se laisse forger comme lui. A la température où celui-ci se ramollit, l'acier fond. Il devient dur et cassant lorsqu'on le refroidit brusquement après l'avoir chauffé au rouge. Cette opération, qu'on nomme la *trempe*, développe dans l'acier des qualités nouvelles : l'élasticité, la dureté. Il les prend à des degrés divers, suivant la rapidité du refroidissement et suivant la différence entre la température où il a été porté et celle du milieu où il se refroidit. Plus la température était élevée, et plus le refroidissement était rapide, plus grande est la dureté qu'il acquiert. A la suite d'un refroidissement très-lent, il devient malléable comme le fer.

Lorsqu'on réchauffe l'acier trempé et qu'on le laisse refroidir ensuite lentement, il perd sa dureté en totalité ou en partie. Il la perd complétement si on le porte à la température où il avait été exposé avant de subir la trempe elle-même. Il se *détrempe* incomplétement, c'est-à-dire qu'il conserve un certain degré de dureté et d'élasticité si on le recuit à des températures inférieures. On peut juger à l'avance des qualités qu'il prendra après le refroidissement, par les teintes diverses qui se développent à sa surface pendant qu'on le réchauffe. Chacune de ces teintes correspond à une température déterminée.

Le jaune paille	correspond à	220°
Le brun	—	255°
Le bleu clair	—	285-290°
Le bleu indigo	—	295°
Le vert d'eau	—	331°

OXYDES DE FER.

On en connaît trois, savoir :

L'oxyde ferreux.	FeO
L'oxyde magnétique ou pierre d'aimant. .	Fe^3O^4
L'oxyde ferrique..	Fe^2O^3

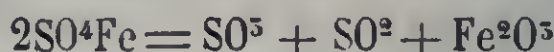
M. Fremy a signalé, en outre, l'existence d'un acide ferrique dont la composition n'est pas encore bien connue.

Oxyde ferreux FeO. — M. Debray a obtenu ce corps en soumettant à une réduction partielle du peroxyde de fer. Pour cela cet oxyde est chauffé dans un courant de gaz, formé de volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Il reste une poudre noire qui est l'oxyde ferreux.



$$Fe^2O^3 + CO = 2FeO + CO^2$$

Oxyde ferrique. — On le trouve dans la nature à l'état anhydre dans l'hématite rouge, dans le fer oligiste et dans le fer spéculaire. On le prépare par calcination du vitriol vert. Ce sel, après avoir perdu son eau, se décompose au rouge en anhydride sulfurique, gaz sulfureux et peroxyde de fer.

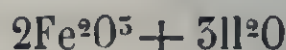


$$2SO^4Fe = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3$$

On obtient ainsi une poudre rouge bien connue sous le nom de *colcothar*.

Ce corps est amorphe, tandis que le fer oligiste est cristallisé en rhomboèdres aigus. M. H. Deville est parvenu récemment à convertir l'oxyde ferrique amorphe en oxyde cristallisé, en chauffant le premier au rouge au milieu d'un courant très-lent de gaz chlorhydrique.

La rouille est un hydrate ferrique, combinaison d'oxyde ferrique et d'eau qui possède ordinairement la composition.



$$2Fe^2O^3 + 3H^2O$$

Un tel hydrate se rencontre aussi dans la nâture. Un autre hydrate naturel, $Fe^2O^3 + H^2O$, est connu sous le nom de *gœthite*.

Expérience. Dans une solution étendue de chlorure ferrique, je verse de l'ammoniaque ou de la potasse : il se forme un précipité volumineux, floconneux, couleur de rouille, qui constitue un hydrate ferrique.

J'ajoute maintenant à du chlorure ferrique un excès d'acide tartrique (acide du tartre) : puis je sursature la liqueur par la potasse : il ne se produit pas de précipité d'hydrate ferrique, mais la liqueur reste transparente.

On tire partie de cette propriété, en analyse, pour la séparation de l'oxyde ferrique d'avec d'autres oxydes, que l'acide tartrique ne retient pas en solution dans le sein d'une liqueur alcaline.

On connaît une modification soluble de l'hydrate ferrique. (Péan de Saint-Gilles.) Graham la prépare en soumettant l'acétate ferrique à la dialyse (page 212).

Si l'on verse une solution d'acétate dans le tambour d'un appareil dialyseur, et qu'on renouvelle à plusieurs reprises l'eau de la cuve, le sel finit par se décomposer entièrement. De l'acide acétique passe dans l'eau à travers la membrane, et il reste dans le dialyseur un hydrate ferrique soluble. (Graham.)

SULFURES DE FER.

On connaît plusieurs sulfures de fer :

Le **bisulfure** ou la **pyrite** FeS^2, minéral très-répandu, est le plus important de ces sulfures. Il se présente sous deux formes distinctes :

La *pyrite jaune*, qui cristallise dans le système cubique. Elle se présente sous forme de cubes ou de dodécaèdres brillants, offrant une couleur d'un jaune d'or et un éclat métallique.

La *pyrite blanche*, qui forme des prismes rhomboïdaux diversement modifiés et présentant une couleur jaune verdâtre terne. Cette variété de pyrite, beaucoup plus altérable que l'autre, possède une grande tendance à attirer l'oxygène de l'air pour se convertir en sulfate.

Chauffée au rouge en vase clos, la pyrite perd une partie de son soufre.

On nomme *pyrite magnétique* une combinaison de protosulfure et de sesquisulfure de fer qu'on rencontre dans la nature et qui cristallise en prismes hexagonaux réguliers.

Le **protosulfure de fer** FeS se trouve contenu en petite quantité dans un grand nombre de météorites. On l'obtient ordinairement en chauffant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de trois parties de limaille de fer et de deux parties de soufre ; on coule la matière quand elle est fondue. Elle se concrète en masses cassantes.

noirâtres, douées de reflets métalliques. Dans cet état, le protosulfure est très-propre à la préparation de l'hydrogène sulfuré (page 90).

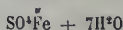
CHLORURES DE FER.

Le *chlorure ferreux* $FeCl^2$ s'obtient anhydre par l'action du gaz chlorhydrique sec sur le fer métallique. Il forme des écailles blanches, nacrées. Lorsqu'on traite le fer par l'acide chlorhydrique ordinaire, il s'y dissout, avec dégagement d'hydrogène. La liqueur filtrée est verte et laisse déposer, si elle est suffisamment concentrée, des prismes clinorhombiques d'un vert bleuâtre. C'est le chlorure ferreux hydraté $FeCl^2 + 4H^2O$.

Le *chlorure ferrique* Fe^2Cl^6 prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur de la tournure de fer chauffée dans un tube de verre ou de porcelaine. Les deux corps se combinent avec incandescence, et si le chlore est en excès, on obtient du chlorure ferrique sous forme d'un sublimé cristallin, noir, brillant.

Ce corps est très-soluble dans l'eau et forme une solution d'un brun jaune. On obtient celle-ci en dissolvant de l'oxyde de fer, par exemple de l'hématite en poudre, dans l'acide chlorhydrique ou encore en faisant passer un courant de chlore dans une solution de chlorure ferreux.

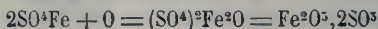
SULFATE FERREUX.



$$SO^4\overset{\prime\prime}{Fe} + 7H^2O$$

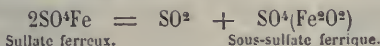
Ce sel était anciennement connu sous le nom de vitriol vert ou couperose verte. On l'obtient en exposant à l'air ou en grillant à une chaleur modérée des pyrites martiales. On peut le préparer dans les laboratoires en dissolvant le fer dans l'acide sulfurique étendu. On l'obtient aussi comme produit accessoire de la préparation de l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfure de fer et de l'acide sulfurique étendu.

Le vitriol vert cristallise en prismes clinorhombiques, qui renferment sept molécules d'eau de cristallisation. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent légèrement ; en même temps leur surface jaunit par suite de l'absorption de l'oxygène de l'air et de la formation d'un sous-sulfate ferrique



$$2SO^4Fe + O = (SO^4)^2Fe^2O = Fe^2O^3,2SO^3$$

Chauffés, ils perdent leur eau. Six molécules se dégagent à 114°; la septième n'est chassée qu'à 300°. Le sel se décompose, à une température plus élevée, en gaz sulfureux et en un sous-sulfate ferrique différent du précédent



$$2SO^4Fe = SO^2 + SO^4(Fe^2O^2)$$

Sulfate ferreux. Sous-sulfate ferrique.

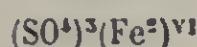
Les cristaux de vitriol vert sont très-solubles dans l'eau. 100 parties de sulfate ferreux se dissolvent dans 164 parties d'eau à 10° et dans 30 parties d'eau bouillante.

La solution verte absorbe l'oxygène de l'air, se trouble et laisse déposer du sous-sulfate ferrique jaune.

On connait d'autres hydrates du sulfate ferreux. Nous signalerons particulièrement un sel cristallisé avec quatre molécules d'eau qui se dépose, d'après Mitscherlich, à 80° d'une solution de sulfate ferreux, saturée à l'ébullition. En évaporant dans le vide une solution de sulfate ferreux additionnée d'acide sulfurique, M. Marignac a vu se déposer d'abord le sulfate ferreux avec 7 molécules d'eau, puis un sulfate $SO^4Fe + 5H^2O$, et finalement le sulfate $SO^4Fe + 4H^2O$.

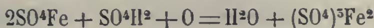
Le sulfate $SO^4Fe + 5H^2O$ est isomorphe avec le sulfate cuivrique cristallisé (vitriol bleu) et cristallise comme lui en prismes dissymétriques.

SULFATE FERRIQUE.



$$(SO^4)^3(Fe^2)^{VI}$$

On obtient ce sel en chauffant le sulfate ferreux avec de l'acide azotique et de l'acide sulfurique. On évapore la solution brune, et on dessèche fortement le résidu :



$$2SO^4Fe + SO^4H^2 + O = H^2O + (SO^4)^3Fe^2$$

Le sulfate ferrique est une masse blanche, légèrement jaunâtre qui se dissout très-lentement, mais complétement dans l'eau. La solution est d'un jaune brun et présente une réaction acide.

Concentrée par l'évaporation, elle laisse déposer une masse cristalline jaunâtre et déliquescente, qui constitue le sulfate ferrique hydraté.

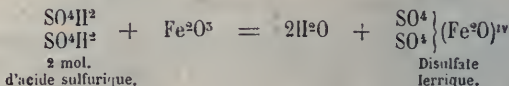
Il existe divers *sous-sulfates ferriques*; ceux que nous avons mentionnés plus haut résultent de l'action d'une molécule d'oxyde fer-

rique sur une ou deux molécules d'acide sulfurique, le sulfate dit neutre, résultant lui-même de l'action d'une molécule d'oxyde ferrique sur 3 molécules d'acide sulfurique.



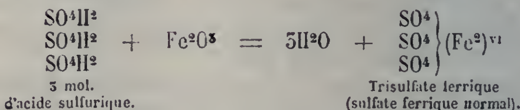
$$SO^4H^2 + Fe^2O^3 = H^2O + SO^4(Fe^2O^2)''$$

1 mol. d'acide sulfurique. — Monosulfate ferrique.



$$\begin{matrix} SO^4H^2 \\ SO^4H^2 \end{matrix} + Fe^2O^3 = 2H^2O + \left.\begin{matrix} SO^4 \\ SO^4 \end{matrix}\right\}(Fe^2O)^{iv}$$

2 mol. d'acide sulfurique. — Disulfate ferrique.



$$\begin{matrix} SO^4H^2 \\ SO^4H^2 \\ SO^4H^2 \end{matrix} + Fe^2O^3 = 3H^2O + \left.\begin{matrix} SO^4 \\ SO^4 \\ SO^4 \end{matrix}\right\}(Fe^2)^{vi}$$

3 mol. d'acide sulfurique. — Trisulfate ferrique (sulfate ferrique normal).

Le trisulfate résulte de la saturation complète de l'acide sulfurique par l'oxyde ou l'hydrate ferrique.

Le disulfate ferrique est obtenu sous forme d'une solution rouge brun foncé, lorsqu'on fait digérer une solution concentrée de sulfate ferrique normal avec de l'hydrate ferrique. Soumise à l'ébullition, cette solution laisse déposer un précipité d'un sulfate plus basique, tandis que le sel normal reste en dissolution.

CARBONATE FERREUX.



$$CO^3\overset{''}{Fe}$$

Le *fer spathique*, qui cristallise en rhomboèdres, est du carbonate ferreux. Lorsqu'on ajoute une solution de carbonate sodique à une solution de sulfate ferreux, on obtient un précipité blanc verdâtre qui se colore rapidement à l'air, en attirant l'oxygène et en perdant du gaz carbonique. Récemment précipité, il se dissout dans un grand excès d'acide carbonique.

Caractères des sels ferreux. — Leur solution est verte. Elle n'est point précipitée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'ammonium y forme un précipité noir de sulfure ferreux. La potasse et l'ammoniaque y font naître un précipité blanc verdâtre d'hydrate ferreux, insoluble dans un excès de réactif, et qui se colore rapidement à l'air. Le ferrocyanure de potassium (prussiate jaune de potasse) forme, dans les sels ferreux, un précipité bleu clair. Le ferricyanure (prussiate rouge) y forme un précipité bleu foncé.

La solution de noix de galle ne colore pas les solutions ferreuses.

Caractères des sels ferriques. — L'hydrogène sulfuré y fait naître un précipité de soufre, en les réduisant à l'état de sels ferreux. Le sulfure d'ammonium les précipite en noir. La potasse et l'ammoniaque forment dans les sels ferriques un précipité rouge brun qui est de l'hydrate ferrique, insoluble dans un excès de réactif. Le ferrocyanure de potassium y forme un précipité bleu foncé qui est le *bleu de Prusse.*

Le ferricyanure de potassium y fait naître une coloration brun foncé, sans qu'il se forme de précipité.

Le sulfocyanure de potassium y produit une coloration rouge de sang.

La solution de noix de galle y forme un précipité d'un noir bleu qui constitue l'encre.

ZINC

n = 65,2

Traitement des minerais de zinc. — Les minerais de zinc que l'on exploite sont la *calamine* et la *blende.* La calamine est du carbonate de zinc souvent mélangé de silicate. On y trouve de l'oxyde de fer. La blende est un sulfure de zinc. Elle renferme fréquemment une petite quantité de sulfure ferreux, qui la colore en brun plus ou moins foncé.

Les minerais de zinc sont abondants en Angleterre, en Silésie et en Belgique, aux environs de Liége. Ils sont généralement accompagnés d'autres minerais. Ainsi la blende est souvent mélangée de pyrite et de galène (sulfure de plomb). On commence par soumettre ce minerai à un système de lavages fort ingénieux, où les divers sulfures se séparent les uns des autres, grâce à leur densité différente.

Pour extraire le zinc de la blende isolée par ce triage, ou de la calamine, on grille préalablement ces minerais. Par l'action de la chaleur, la calamine perd du gaz carbonique et de l'eau. Par le grillage la blende dégage du gaz sulfureux et se convertit en oxyde. Ainsi ramenés tous deux à l'état d'oxyde, et rendus plus friables par l'action de la chaleur, les minerais de zinc, sont pulvérisés et calcinés avec du charbon. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et le zinc, mis en liberté, se volatilise et vient se rendre dans des récipients où il se condense.

Cette opération s'exécute dans des cylindres de terre réfractaire, rangés en grand nombre dans un four et dont les extrémités ouvertes sont en communication avec des allonges en tôle zinguée qui servent de récipients (*fig.* 105). En Silésie, on remplace ces cornues cylindriques par des moufles qui sont chauffés dans un four, et qui sont en communication avec des récipients placés au dehors (*fig.* 106).

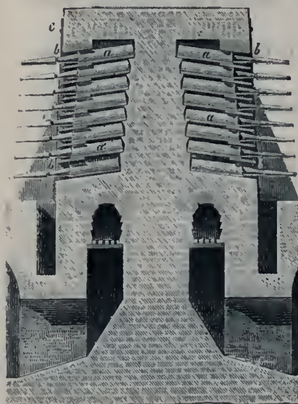


Fig. 105.

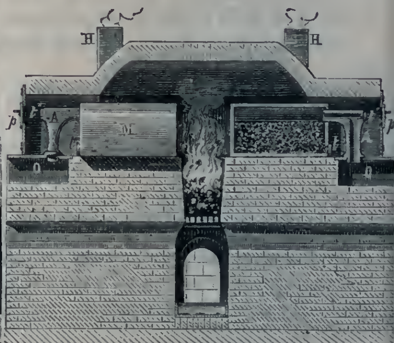


Fig. 106.

En Angleterre, la réduction des minerais grillés se fait dans des creusets dont le fond percé livre passage à un tuyau vertical, qui aboutit à un réservoir placé au-dessous du fourneau. Les vapeurs de zinc s'élèvent d'abord et sont conduites par le tuyau hors du creuset : elles se condensent et le métal liquide coule dans le récipient (*fig.* 107). C'est ce qu'on nomme une distillation par *descensum*.

Le zinc du commerce n'est pas toujours pur, surtout lorsqu'il est livré en masse. Il est allié à de petites quantités de fer, de cuivre, de plomb, de cadmium, de charbon et d'arsenic. Le zinc laminé est moins impur. On purifie le zinc en le faisant fondre à plusieurs reprises avec de petites quantités de nitre.

Propriétés. — Le zinc possède une couleur d'un blanc bleuâtre ; sa densité varie de 6,86 à 7,20, suivant qu'il a été fondu ou laminé ; sa cassure est lamelleuse et brillante. Le zinc du commerce est cassant à la température ordinaire ; il devient malléable à quel-

ques degrés au-dessus de 0° ; mais, lorsqu'on le chauffe à 200°, il devient de nouveau cassant. Il fond à 410° et distille vers 1000°. (H. Deville et Troost.) Dans l'air humide sa surface se ternit promptement, mais l'oxydation n'est que superficielle. Elle est due à la formation d'un hydrocarbonate de zinc qui, formant à la surface du métal une couche imperméable, le préserve de l'oxydation.



Fig. 107.

Chauffé au rouge, au contact de l'air, il se volatilise et brûle avec une flamme verte en se transformant en oxyde. Celui-ci s'élève en fumée et retombe bientôt sous forme de flocons blancs, très-légers, qu'on nommait autrefois *fleurs de zinc*, *nihilum album*, *lana philosophica*, etc.

Le zinc se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides chlorhydrique et sulfurique, dans les solutions bouillantes de potasse et de soude. Lorsqu'il est parfaitement pur, il ne se dissout que très-difficilement dans l'acide sulfurique faible, à la température ordinaire, et si le métal du commerce s'y dissout aisément, il faut attribuer ce fait à la présence d'une petite quantité de métaux étrangers. Ces derniers, électro-négatifs par rapport au zinc, déterminent la formation d'un couple voltaïque, où le zinc est l'élément le plus oxydable.

On nomme *fer galvanisé* le fer recouvert d'une mince couche de zinc. On le prépare en plongeant les objets en fer bien décapés dans un bain de zinc.

Le *laiton* ou *cuivre jaune* est un alliage de cuivre et et de zinc. On l'obtient en fondant les deux métaux dans des creusets.

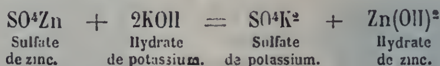
OXYDE DE ZINC.

nO

On prépare cet oxyde, dans les arts, en chauffant du zinc dans de vastes moufles : pour séparer quelques traces de zinc métallique, on le délaye dans l'eau et on décante rapidement la liqueur blanche. Le métal tombe au fond du vase avant que la poudre

blanche, plus légère, ait eu le temps de se déposer ; elle est entraînée par l'eau dans un second vase où elle se dépose par le repos. Cette opération porte le nom de lévigation.

L'oxyde de zinc est blanc, irréductible par la chaleur, insoluble dans l'eau. On connaît une combinaison de cet oxyde avec l'eau. L'hydrate de zinc se précipite, lorsqu'on ajoute un alcali à une solution d'un sel de zinc.



SO^4Zn	+	$2KOH$	=	SO^4K^2	+	$Zn(OH)^2$
Sulfate de zinc.		Hydrate de potassium.		Sulfate de potassium.		Hydrate de zinc.

Un excès d'alcali dissout le précipité.

On fait un grand usage de l'oxyde de zinc dans les arts. Il remplace la céruse dans la peinture à l'huile.

SULFURE DE ZINC.



ZnS

La *blende*, que l'on rencontre dans la nature, est du sulfure de zinc. Elle cristallise généralement en octaèdres réguliers, quelquefois en doubles pyramides à 6 faces. (Friedel.)

En ajoutant un sulfure alcalin à la solution neutre d'un sel de zinc, on obtient un précipité blanc, qui est un sulfure de zinc hydraté.

Chauffé modérément au contact de l'air, le sulfure de zinc fixe 4 atomes d'oxygène et se convertit en sulfate. A une température très-élevée, il se convertirait en oxyde, avec dégagement de gaz sulfureux.

CHLORURE DE ZINC.



$ZnCl^2$

Le zinc, réduit en feuilles très-minces, brûle dans le chlore. On prépare le chlorure de zinc, dans les laboratoires, en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique. La solution aqueuse, évaporée en consistance sirupeuse, laisse déposer un chlorure hydraté, $ZnCl^2 + H^2O$, qui cristallise en octaèdres déliquescents. Fortement chauffé, ce sel laisse dégager son eau et fond vers 250°. Par le refroidissement, on obtient une masse blanche, solide, qui est le chlorure anhydre. Dans cet état, le chlorure de zinc est très-avide d'eau : exposé à l'air, il en attire l'humidité. Il se volatilise au

rouge, sans se décomposer. Il est très-soluble dans l'eau et se dissout aussi dans l'alcool.

SULFATE DE ZINC.



$$SO^4\overset{\prime\prime}{Zn} + 7H^2O$$

Ce sel était connu autrefois sous le nom de *vitriol blanc* ou *couperose blanche*. On l'obtient par un grillage modéré de la blende.

Les blendes étant souvent mélangées de pyrites, il se forme du sulfate de zinc et du sulfate de fer. En soumettant ce produit grillé au lessivage, on en extrait ces deux sels. La solution est évaporée, et le résidu sec est soumis à une calcination modérée. Le sulfate de fer se décompose (page 349), en donnant de l'acide sulfurique, qui distille, et du colcothar, qui reste mêlé au sulfate de zinc. Le résidu étant repris par l'eau, ce dernier sel se dissout et se dépose en cristaux par le refroidissement de la solution concentrée.

Dans les laboratoires, on obtient ce sel en dissolvant le zinc dans l'acide sulfurique : c'est le résidu de la préparation de l'hydrogène.

Le sulfate de zinc cristallisé renferme 7 molécules d'eau.

Dans cet état, il se présente sous forme de prismes rhomboïdaux droits (orthorhombiques). Il est isomorphe avec le sulfate de magnésium.

Chauffé, il fond dans son eau de cristallisation, dont il perd 6 molécules. La septième ne se dégage qu'à 238°.

Au rouge vif, il se décompose en oxyde de zinc, gaz sulfureux et oxygène.

Le sulfate de zinc est très-soluble dans l'eau. 100 parties d'eau dissolvent, à 10°, 48,36 de sulfate anhydre ; à 100°, 95,6 parties de sulfate anhydre. La solution possède une saveur styptique.

Le sulfate de zinc forme avec les sulfates alcalins des sels doubles cristallisables. Ainsi il existe un sulfate double de zinc et de potassium qui renferme :



$$SO^4Zn,SO^4K^2 + 6H^2O$$

Caractères des sels de zinc. — Ils sont incolores, à moins que l'acide ne soit coloré.

Leurs solutions neutres sont décomposées partiellement par l'hydrogène sulfuré, qui en précipite du sulfure de zinc blanc. L'addition d'un acide minéral empêche la formation du précipité. Par con-

tre, les sels de zinc à acides organiques, tels que l'acétate et le lactate, sont décomposés complétement par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure d'ammonium forme, dans les sels de zinc, un précipité blanc de sulfure. Cette réaction est caractéristique.

La potasse, la soude et l'ammoniaque forment des précipités blancs, solubles dans un excès de réactif.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc.

GALLIUM.

Ga = 69,9

Ce métal a été découvert en 1876 par M. Lecoq de Boisbaudran. Il est contenu en très-petite quantité dans certaines blendes. Une des plus riches, provenant de Westphalie, n'en renferme qu'un soixante-millième.

Pour extraire le gallium de cette blende on la soumet à un grillage, et on traite le produit par l'acide sulfurique. On obtient ainsi une liqueur acide renfermant principalement du sulfate de zinc, accompagné de sulfates de fer, d'alumine, d'indium, etc., et d'une trace de sulfate de gallium.

Pour séparer ce dernier, MM. Lecoq de Boisbaudran et Jungfleisch ont mis à profit les réactions suivantes qu'avait découvertes le premier de ces chimistes.

1° Lorsqu'on neutralise la liqueur, l'oxyde ferrique, l'alumine et l'oxyde de gallium, qui est un sesquioxyde, se précipitent. On redissout le précipité dans l'acide sulfurique et on répète la même opération après avoir converti l'oxyde ferrique en oxyde ferreux, lequel reste en dissolution dans la liqueur neutre. C'est le moyen de séparer la plus grande partie du fer.

2° L'oxyde de gallium se dissout, comme l'alumine et l'oxyde de zinc, dans un excès de potasse. Lorsqu'on sature cette solution par l'hydrogène sulfuré, le zinc se précipite sous forme de sulfure. Le gallium et l'alumine restent en dissolution. On sépare ainsi la plus grande partie du zinc.

3° Lorsqu'on ajoute de l'eau à une solution bouillante de sulfate de gallium, ce dernier se précipite à l'état de sous-sulfate ; l'alumine reste en dissolution.

4° L'oxyde de gallium se dissout dans un excès d'ammoniaque, propriété que ne possède pas l'alumine.

5° Le gallium se sépare à l'état métallique, lorsqu'on fait passer le courant de la pile à travers une solution alcaline d'oxyde de gallium.

Propriétés physiques. — Le gallium est doué d'un éclat métallique qui rappelle celui du nickel. Il cristallise aisément en formes dérivées de l'octaèdre orthorhombique, généralement en magnifiques lames. Sa densité est égale à 5,96. Il fond à 29°,5 et possède une certaine tendance à demeurer en surfusion. Il n'est pas volatil.

Cet ensemble de propriétés fait au gallium une place à part parmi les métaux. C'est un des corps les plus remarquables qui aient été découverts depuis longtemps.

Propriétés chimiques. — Elles sont encore peu connues. On sait seulement que le gallium ne s'oxyde pas ou s'oxyde à peine lorsqu'on le chauffe à l'air ou dans l'oxygène. Il forme un sesquioxyde Ga^2O^3 qui serait comparable à l'oxyde d'aluminium, car ce sesquioxyde forme un alun. L'alun de gallium a été obtenu par M. Lecoq de Boisbaudran.

Le gallium s'unit directement au chlore en formant un chlorure solide cristallisable et très-volatil.

INDIUM

In = 113,4

Ce métal a été découvert en 1863 par MM. Reich et Richter dans les blendes de Freyberg (Saxe). Il parait exister dans la plupart des blendes et il accompagne le zinc que l'on extrait de ces minéraux On le retire ordinairement du zinc métallique qui n'en renferme que de très-petites quantités. Pour cela, on attaque le zinc du commerce par l'acide sulfurique étendu que l'on emploie en quantité insuffisante pour dissoudre le tout : après plusieurs semaines, il reste une masse spongieuse qui renferme un excès de zinc, et, indépendamment de quelques autres métaux, une petite quantité d'indium. C'est de ce résidu, que l'on retire l'indium par des procédés que nous ne décrirons pas ici.

L'indium est un métal brillant qui possède à peu près l'éclat de l'argent. Il est mou et ductile. Il fond à 176°. Il est volatil, mais moins que le zinc et le cadmium. Il se rapproche de ces métaux par l'ensemble de ses propriétés chimiques ; mais il est plus électronégatif. Ces deux métaux le précipitent de ses solutions.

L'indium est caractérisé par plusieurs raies qu'il donne au spectroscope, une bleue très-brillante et une violette qui l'est moins. M. Winkler indique en outre deux raies bleues beaucoup moins intenses.

On a décrit deux *oxydes d'indium*, un sesquioxyde In^2O^3 et un sousoxyde. Le premier s'obtient par la calcination de l'azotate. Il est jaune. Chauffé à 300°, dans un courant d'hydrogène, il se réduit partiellement et donne du sousoxyde noir.

Le chlorure d'indium In^2Cl^6 se forme lorsqu'on chauffe l'indium dans un courant de chlore. Il est volatil et d'un blanc de neige.

CADMIUM

Cd = 112

État naturel et extraction. — Il est un métal, le cadmium, qu'on trouve généralement associé, en petite quantité, au zinc, soit à l'état d'oxyde dans la calamine, soit à l'état de sulfure dans la blende. Comme il est plus volatil que le zinc, il se concentre dans les premiers produits de la distillation.

On le trouve surtout, à l'état d'oxyde, dans les poussières brunes que l'on désigne sous le nom de *cadmies*, et qui se condensent, pendant les premières heures de la distillation, dans les allonges adaptées aux cornues (page 355). Mêlées avec du charbon et calcinées, ces poussières donnent un alliage de zinc et de cadmium qui distille.

On en extrait le cadmium, en dissolvant l'alliage dans l'acide sulfurique étendu et en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur acide. Le cadmium se précipite à l'état de sulfure jaune.

On dissout ce sulfure dans l'acide chlorhydrique et on précipite la solution de chlorure de cadmium par le carbonate d'ammoniaque. On obtient ainsi du carbonate de cadmium que l'on calcine. Il reste de l'oxyde, que l'on mêle avec un dixième de son poids de charbon et que l'on calcine dans une cornue de grès. Le cadmium distille.

Propriétés. — A l'état de pureté, ce métal présente un éclat blanc, mais il se ternit à l'air. Sa densité est de 8,60 à 8,69. Il fond à 320°. (Person.) Il bout à 860°. (H. Deville et Troost.) On peut l'obtenir cristallisé en octaèdres.

se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus.

Oxyde de cadmium CdO. — On l'obtient en calcinant le car-

bonate ou l'azotate. Il est d'un jaune brun ou d'un brun plus ou moins foncé. Il est réduit par le charbon et par l'hydrogène à une température élevée, et sa réduction est plus facile que celle de l'oxyde de zinc.

Sulfure de cadmium CdS. — Ce sulfure se rencontre, dans la nature, sous forme de cristaux d'un jaune clair, offrant la forme d'un prisme hexagonal, terminé par une pyramide à 6 faces.

On le prépare, dans les laboratoires, en précipitant un sel de cadmium par l'hydrogène sulfuré ou par un sulfure soluble. On obtient un précipité amorphe d'un beau jaune. Dans cet état. il est employé dans la peinture à l'huile.

Iodure de cadmium CdI^2. — On obtient ce sel en faisant digérer le cadmium divisé avec de l'iode en présence de l'eau. Il cristallise de sa solution aqueuse en tables hexagonales, transparentes. incolores et douées d'un grand éclat. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Sulfate de cadmium. $SO^4Cd + 4H^2O$. — Ce sel, qu'on obtient en dissolvant le métal, l'oxyde ou le carbonate dans l'acide sulfurique étendu, se dépose de la solution neutre et concentrée sous forme de beaux prismes, droits, à base rectangle. Ces cristaux sont efflorescents.

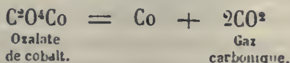
COBALT

$Co = 59$

Découvert par Brandt en 1733.

Le cobalt se rencontre, dans la nature, principalement à l'état d'arséniure $CoAs^2$, de sulfo-arséniure CoAsS (cobalt gris). Ses minerais sont principalement exploités en vue de la préparation d'une masse vitreuse, d'un bleu foncé, combinaison de silicate de cobalt et de silicate de potassium, qu'on désigne sous le nom de *smalt* ou *azur*.

Le cobalt se prépare, dans les laboratoires, par calcination de l'oxalate de cobalt dans un creuset couvert.



$$\underset{\text{Oxalate de cobalt.}}{C^2O^4Co} = Co + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{2CO^2}$$

On l'obtient, sous forme d'un culot métallique, en chauffant le

métal pulvérulent, au feu de forge, dans un creuset de chaux. On place ce dernier creuset dans un creuset de terre réfractaire, et on garnit de chaux vive l'espace laissé entre les deux creusets. (H. Sainte-Claire Deville.)

Le cobalt pur est d'un blanc d'argent. Il est très-malléable. Sa densité est de 8,6. Il est magnétique.

A la température ordinaire, il est inaltérable à l'air. Au rouge, il se convertit en oxyde.

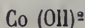
Oxydes de cobalt. — On connaît un protoxyde CoO, un sesquioxyde Co^2O^3 et divers oxydes intermédiaires.

On obtient le *protoxyde*, en calcinant en vase clos le carbonate de cobalt. C'est une poudre d'un vert grisâtre ou d'un vert olive. L'hydrogène, le charbon, l'oxyde de carbone, le réduisent au rouge.

Fondu avec le borax au chalumeau, il s'y dissout, en donnant un verre bleu.

L'oxyde de cobalt est employé pour colorer en bleu le verre ou la porcelaine.

Lorsqu'on ajoute de la potasse en excès à la solution d'un sel de cobalt, on obtient un précipité rose, qui est un hydrate de cobalt.



$$Co\,(OH)^2$$

On obtient le *sesquioxyde de cobalt* Co^2O^3, en faisant passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate cobaltique rose.



$$2CoO + H^2O + Cl^2 = Co^2O^3 + 2HCl$$

Le sesquioxyde se dépose sous forme d'un hydrate noir, qui perd son eau lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Chlorure de cobalt $CoCl^2$. — Lorsqu'on chauffe du cobalt pulvérulent dans un courant de chlore, il s'enflamme et se convertit en chlorure, qui se sublime sous forme d'écailles bleues. On obtient une solution de ce chlorure, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le protoxyde ou le carbonate de cobalt. La solution neutre est rouge groseille, et donne, par l'évaporation, des cristaux de même couleur, qui sont un chlorure hydraté. Mais, lorsqu'on l'a concentrée, après l'avoir mêlée avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, elle devient bleue. Ce changement de couleur, dû à la formation d'un chlorure anhydre, dans le sein même de la liqueur chaude, a fait employer le chlorure de cobalt, comme encre sym-

pathique. Les caractères tracés avec la solution étendue, qui est rose, sont invisibles sur le papier blanc et apparaissent en bleu, lorsqu'on chauffe ce dernier. Ils disparaissent de nouveau à l'air froid et humide.

Sulfate de cobalt. — On trouve, dans la nature, un sulfate $SO^4Co + 7H^2O$, qui cristallise en prismes clinorhombiques. On obtient le même sel, en dissolvant l'oxyde ou le carbonate de cobalt dans l'acide sulfurique faible, et en concentrant la solution rouge. A la température ordinaire, elle laisse déposer des cristaux rouges, isomorphes, avec le sulfate ferreux. Entre 20° et 30°, elle donne des prismes orthorhombiques; renfermant 6 molécules d'eau et isomorphes avec le sulfate de magnésium.

Caractères des sels de cobalt. — Les sels de cobalt les plus importants sont formés par le protoxyde. Leur solution est rose ou rouge groseille. Concentrée et chaude, elle devient bleue, surtout en présence d'un excès d'acide.

L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions cobaltiques.

Le sulfure d'ammonium y forme un précipité noir. La potasse y forme un précipité bleu, qui est un sel basique. En présence d'un excès de potasse, ce précipité se convertit en hydrate de cobalt, qui est d'un rose sale.

L'ammoniaque y forme un précipité bleu, soluble dans un excès de réactif.

Chauffés au chalumeau avec du borax, les sels de cobalt donnent une perle d'un bleu pur.

NICKEL

Ni = 59

Découvert par Cronstedt en 1751.

État naturel et extraction. — On le trouve, à l'état d'arséniure $NiAs^2$, dans le kupfernickel ou nickeline. Dans la préparation du smalt avec les minerais de cobalt, qui renferment toujours du nickel, ce dernier métal se combine avec de l'arsenic et avec une certaine proportion de soufre, pour former une masse d'apparence métallique, qu'on désigne sous le nom de *speiss*.

Dans les arts, on extrait le nickel du kupfernickel ou du speiss.

Dans les laboratoires, on le prépare en réduisant l'oxyde dans un creuset brasqué, ou en calcinant l'oxalate à l'abri du contact de l'air. Fondu au rouge blanc, dans un creuset de chaux vive, le nickel se rassemble en un culot métallique. (H. Sainte-Claire Deville.)

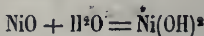
Propriétés. — Le nickel pur est d'un blanc grisâtre. Il est malléable, ductile, très-tenace. Sa densité est = 8,279 ; elle s'élève à 8,666 par l'action du marteau. Le nickel est le plus dur des métaux après le manganèse. Il est moins fusible que le fer, plus fusible que le manganèse. Il est magnétique à la température ordinaire, mais il cesse de l'être vers 250°. Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire. Au rouge, il attire l'oxygène. Il se dissout lentement dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, rapidement dans l'acide azotique. Au contact de l'acide azotique concentré, il devient passif, comme le fer.

Le nickel est employé dans les arts, pour la préparation d'un alliage nommé packfong ou maillechort, et qui renferme 50 p. de cuivre, 25 p. de nickel et 25 p. de zinc.

Par l'électrolyse d'une solution de sulfate double d'ammoniaque et de nickel, le nickel se dépose sous forme d'une couche métallique brillante. (A. C. et E. Becquerel). M. Adams a fait récemment une application de cette propriété pour le nickélisage de divers objets, par les procédés de la galvanoplastie.

Oxydes de nickel. — On connaît un protoxyde NiO et un sesquioxyde Ni^2O^3.

Le *protoxyde anhydre* est une poudre d'un gris cendré. On l'obtient par une forte calcination de l'azotate ou du carbonate de nickel. En ajoutant de la potasse à un sel de nickel, on obtient un précipité vert pomme qui est un hydrate.



$$NiO + H^2O = Ni(OH)^2$$

Le *sesquioxyde de nickel* s'obtient en calcinant l'azotate modérément. Il est noir. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension de l'hydrate de nickel, on obtient une poudre d'un brun foncé qui est un hydrate de sesquioxyde. On peut aussi obtenir cet hydrate en précipitant un sel de nickel par de la potasse additionnée d'un hypochlorite alcalin.

Fortement calciné, le sesquioxyde de nickel abandonne de l'oxygène et se convertit en protoxyde. Traité par l'acide chlorhydrique,

il donne du chlorure de nickel, en même temps qu'il se dégage du chlore.



$$Ni^2O^3 + 6HCl = 3H^2O + 2NiCl^2 + Cl^2$$

Chlorure de nickel $NiCl^2$. – On l'obtient anhydre en faisant agir le chlore sur du nickel en limaille ; chauffé au rouge obscur. il est volatil et se sublime en écailles d'un jaune d'or. Le chlorure hydraté se forme par l'action de l'eau bouillante sur le chlorure anhydre, ou par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde ou le carbonate de nickel. La solution est verte. Elle, donne après concentration, de beaux cristaux verts qui sont un chlorure hydraté $NiCl^2 + 9H^2O$.

Sulfate de nickel $SO^4\dot{N}i + 7H^2O$. — Ce sel, qui est d'un beau vert émeraude se dépose lorsque sa solution est soumise à l'évaporation spontanée au-dessous de 15°. Il cristallise en prismes orthorhombiques. Il est isomorphe avec le sulfate de magnésie. Il existe un autre sulfate de nickel qui renferme $6H^2O$. Ce dernier sel est dimorphe. Lorsqu'il se dépose entre 20 et 30° il cristallise en octaèdres à base carrée ; mais lorsqu'on fait cristalliser sa solution entre 50 et 70°, on obtient des prismes orthorhombiques, isomorphes avec les sulfates correspondants de magnésium, de zinc, de cobalt.

Le sulfate de nickel se dissout dans 3 fois son poids d'eau à 10°

Caractères des sels de nickel. — Les sels de nickel hydratés ou en solution, sont d'un beau vert émeraude. Anhydres, ils sont jaunes.

L'hydrogène sulfuré ne les précipite pas, la solution étant acide. Le sulfure d'ammonium y fait naitre un précipité noir.

La potasse et le carbonate de potassium y forment des précipités vert pomme.

L'ammoniaque donne, dans les solutions neutres, un précipité vert d'hydrate de nickel, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque en formant une liqueur bleue.

MANGANÈSE



$$Mn = 55$$

Ce métal a été obtenu sous forme d'une masse cohérente, très-dure, par réduction du carbonate manganeux ou de l'oxyde rouge

de manganèse au moyen du charbon ou du sucre, à une température extrêmement élevée. Cette réduction se fait dans un creuset de chaux vive. (H. Deville.)

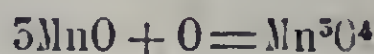
Le manganèse est d'un gris blanchâtre et presque aussi infusible que le platine. Sa densité est d'environ 7,2. Sa poudre décompose l'eau tiède.

OXYDES DE MANGANÈSE.

Le manganèse est très-oxydable et forme avec l'oxygène 6 combinaisons, savoir :

L'oxyde manganeux.	MnO
L'oxyde rouge de manganèse	Mn^3O^4
L'oxyde manganique.	Mn^2O^3
Le bioxyde ou peroxyde de manganèse.	MnO^2
L'anhydride manganique.	MnO^3
L'anhydride permanganique.	Mn^2O^7

L'*oxyde manganeux* prend naissance lorsqu'on chauffe fortement le carbonate manganeux dans un courant de gaz hydrogène. Du gaz carbonique se dégage et il reste une poudre verte. C'est l'oxyde manganeux. Il prend feu au contact d'un corps incandescent et se convertit en une poudre rouge brun qui est l'*oxyde rouge de manganèse.*



$$3MnO + O = Mn^3O^4$$

Ce dernier corps se forme aussi par la calcination du bioxyde de manganèse (p. 55). Il est analogue à l'oxyde magnétique de fer.

Il constitue le minéral qu'on nomme *hausmannite.*

L'*oxyde manganique* Mn^2O^3 se rencontre dans la nature à l'état cristallisé. C'est la *braunite.* Il est isomorphe avec l'alumine et le sesquioxyde de fer.

BIOXYDE DE MANGANÈSE

(PEROXYDE DE MANGANÈSE.)



MnO^2

Ce corps important se rencontre abondamment dans la nature : il constitue le *pyrolusite.* On l'obtient pur et anhydre en exposant une solution concentrée d'azotate manganeux à des températures s'élevant graduellement jusqu'à 155°. Il se dégage des vapeurs nitreuses.

et il se dépose une masse d'un brun noir brillant qui est le bioxyde.



$$(AzO^3)^2Mn = MnO^2 + 2AzO^2$$

Chauffé au rouge, il perd le tiers de son oxygène et se convertit en oxyde rouge (page 55). Lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré, il perd la moitié de son oxygène et se convertit en sulfate manganeux.



$$MnO^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + H^2O + O$$

Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlore, de l'eau et du chlorure manganeux (page 112).

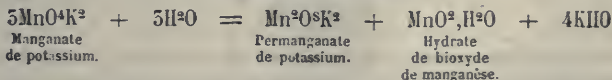
Il se forme un hydrate de bioxyde de manganèse lorsqu'on dirige du chlore, en excès, dans de l'eau, tenant en suspension de l'hydrate ou du carbonate manganeux. L'hydrate de bioxyde de manganèse est une poudre d'un brun foncé.

On fait un grand usage du bioxyde de manganèse, pour la préparation de l'oxygène et du chlore. Dans les verreries, on l'emploie pour décolorer le verre noirci par des matières charbonneuses.

ACIDE MANGANIQUE.

Lorsqu'on chauffe au creuset d'argent du bioxyde de manganèse avec de la potasse caustique et qu'on reprend la masse calcinée et refroidie par l'eau, celle-ci dissout du manganate de potassium. On obtient ainsi une liqueur vert foncé qui, évaporée dans le vide, laisse une masse cristalline. On dépose ces cristaux sur une plaque de porcelaine dégourdie qui s'imprègne d'une eau mère alcaline. Il reste des aiguilles vertes de manganate de potassium MnO^4K^2. Ce sel est isomorphe avec le sulfate SO^4K^2.

Soumise à l'ébullition, la solution verte se colore en rouge et laisse déposer des flocons bruns d'hydrate de peroxyde de manganèse. La liqueur rouge est une solution de permanganate de potassium ; ce sel se forme aux dépens du manganate qui se dédouble en hydrate de bioxyde, potasse caustique et permanganate.



$$3MnO^4K^2 + 3H^2O = Mn^2O^8K^2 + MnO^2,H^2O + 4KHO$$

Un dédoublement analogue a lieu lorsqu'on ajoute un acide à la

solution verte du manganate : il se forme un sel manganeux et de l'acide permanganique qui colore la liqueur en rouge.

ACIDE PERMANGANIQUE.

Le permanganate de potassium $Mn^2O^8K^2$ que nous venons de mentionner est un sel très-important. Pour le préparer, on introduit dans un creuset de fer 5 parties de potasse caustique, avec une petite quantité d'eau, puis un mélange de 3 parties $\frac{1}{2}$ de chlorate de potassium et de 4 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. On chauffe, en remuant continuellement, jusqu'à ce que la masse soit sèche et que la température se soit élevée au rouge obscur. Après le refroidissement, on pulvérise le produit et on l'introduit dans 200 parties d'eau bouillante. Quand la liqueur a pris une teinte pourpre, on la laisse reposer, on la décante et, après l'avoir neutralisée par l'acide azotique très-étendu, on l'évapore à une douce chaleur. Par le refroidissement elle laisse déposer des cristaux que l'on fait sécher sur une brique.

Le permanganate de potassium cristallise en aiguilles presque noires et à reflets métalliques. Il se dissout dans 15 à 16 parties d'eau froide. La solution est d'un pourpre magnifique et intense.

Expériences. Qu'on verse dans cette liqueur pourpre une solution d'acide sulfureux. Elle se décolore à l'instant et ne renferme plus que du sulfate de potassium et du sulfate de manganèse.

Qu'on dépose sur du papier une goutte de la solution de permanganate ; celle-ci se décolore et l'on voit apparaître une tache brune d'hydrate de bioxyde de manganèse.

Ces expériences mettent en évidence les propriétés oxydantes du permanganate. Dans la première, c'est l'acide sulfureux qui est oxydé ; dans la seconde, c'est le papier dont le charbon et l'hydrogène s'emparent de l'oxygène du permanganate, qui se trouve réduit en bioxyde.

SULFATE MANGANEUX.



$SO^4Mn + 7H^2O$

On peut préparer ce sel en dissolvant du carbonate manganeux dans l'acide sulfurique. La solution rose, convenablement concentrée, laisse déposer entre 0 et 6° des prismes clinorhombiques

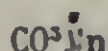
isomorphes avec le vitriol vert, et renfermant comme lui 7 molécules d'eau de cristallisation.

Entre 7° et 20° le sulfate manganeux cristallise avec 5 molécules d'eau, comme le sulfate cuivrique (vitriol bleu), avec lequel il est alors isomorphe.

Enfin, entre 20 et 30° il se dépose sous forme de prismes clinorhombiques (d'après M. Marignac), qui ne renferment que 4 molécules d'eau.

Tous ces cristaux sont roses, et ils le sont d'autant plus qu'ils renferment une plus grande quantité d'eau de cristallisation. Ils sont très-solubles dans l'eau.

CARBONATE MANGANEUX.



$CO^3\dot{M}n$

Pour obtenir ce sel, on peut tirer parti des résidus de la préparation du chlore. On dessèche ceux-ci, sans les filtrer, dans une capsule de porcelaine, en remuant fréquemment, puis on calcine le résidu, en présence d'un excès de peroxyde de manganèse. Le chlorure ferrique, mêlé au chlorure manganeux, est décomposé pendant cette opération, ou se volatilise. Il reste de l'oxyde ferrique mêlé à l'oxyde de manganèse en excès. Le chlorure manganeux résiste. On l'extrait en reprenant le tout par l'eau bouillante. On obtient ainsi une solution rose qui renferme souvent une petite quantité de chlorure de cobalt. On précipite ce dernier à l'état de sulfure, en ajoutant petit à petit une solution de sulfure de sodium. Dès que le précipité, qui était d'abord noirâtre, commence à prendre une teinte couleur de chair, on filtre, et on précipite la liqueur filtrée par le carbonate de sodium.

Le carbonate de manganèse constitue une poudre blanche légèrement rose. Chauffé au contact de l'air, il abandonne son acide carbonique et se convertit en oxyde rouge de manganèse.

Caractères des sels de manganèse. — Les sels manganeux sont incolores ou légèrement rosés. Leurs solutions ne sont point précipitées par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'ammonium les précipite en couleur de chair, le carbonate sodique en blanc sale. La potasse y produit un précipité d'un blanc sale d'hydrate manganeux, qui brunit rapidement en absorbant l'oxygène de l'air. Chauffés au chalumeau avec une petite quantité de potasse caustique

ou de nitrate potassique, les sels de manganèse donnent une masse qui se dissout dans l'eau avec une couleur verte (manganate).

CHROME

$Cr = 53,5$

Ce métal a été découvert, en 1797, par Vauquelin, dans un minéral qu'on nommait autrefois *plomb rouge de Sibérie*, et qui est du chromate de plomb. Il forme un des éléments du fer chromé, combinaison d'oxyde de chrome et de protoxyde de fer, Cr^2O^3,FeO, qui correspond à l'oxyde magnétique de fer, Fe^2O^3,FeO.

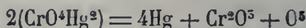
M. H. Deville a isolé ce métal en calcinant l'oxyde de chrome avec du charbon et de l'huile de lin dans des creusets de chaux et de charbon. Ainsi préparé, le chrome forme des grains métalliques d'un gris blanc, cassants, aussi durs que le corindon, d'une densité de 5,9.

Ce métal ne s'oxyde pas à l'air, à la température ordinaire. Au rouge, il se convertit en oxyde Cr^2O^3. Projeté sur du chlorate de potassium en fusion, il brûle avec une flamme blanche éclatante et se convertit en chromate. Il brûle de même dans le chlore et se transforme en chlorure violet. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît deux combinaisons bien définies de chrome et d'oxygène, l'oxyde vert de chrome Cr^2O^3 et l'anhydride chromique CrO^3.

L'oxyde de chrome est une poudre verte. On l'obtient en calcinant le chromate mercureux.



$$2(CrO^4Hg^2) = 4Hg + Cr^2O^3 + O^5$$

Un autre procédé consiste à chauffer, dans un creuset, un mélange intime de 2 parties de bichromate de potassium avec un peu plus de 1 partie de fleur de soufre. Après le refroidissement, on épuise la masse par l'eau, qui dissout du sulfate de potassium et laisse de l'oxyde de chrome.

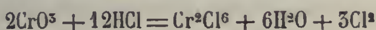
M. Fremy l'a obtenu, sous forme de petits cristaux, en dirigeant un courant de chlore sur du chromate de potassium, chauffé au rouge, et en épuisant par l'eau la masse refroidie.

L oxyde de chrome est indécomposable par la chaleur; il ne fond qu'au feu de forge. Il forme avec l'eau plusieurs hydrates. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution verte de chlorure chromique, il se précipite des flocons verts, qui sont un hydrate chromique : ils se dissolvent dans les acides et dans la potasse.

L'anhydride chromique CrO^3 se présente en aiguilles d'un rouge foncé. On le prépare en ajoutant peu à peu, à une solution saturée à froid de bichromate de potassium, 1 fois $\frac{1}{2}$ son volume d'acide sulfurique.

L'anhydride chromique, mis en liberté, se sépare en cristaux, qu'on laisse égoutter et qu'on dissout ensuite dans une petite quantité d'eau tiède.

Il est déliquescent. Sa solution aqueuse est d'un jaune brun foncé. C'est un oxydant très-énergique. L'acide chlorhydrique le convertit en chlorure chromique, avec dégagement de chlore.



$$2CrO^3 + 12HCl = Cr^2Cl^6 + 6H^2O + 3Cl^2$$

Expérience. Si l'on ajoute à une solution d'acide chromique une solution concentrée d'acide sulfureux, la liqueur se colore immédiatement en vert, par suite de la formation d'un sulfate chromique.

Chromates. — On connait un certain nombre de chromates : les plus importants sont ceux de potassium et de plomb.

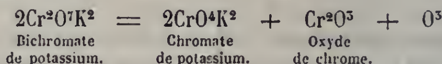
Le *chromate neutre de potassium* CrO^4K^2 cristallise en prismes orthorhombiques, d'un jaune citron. Il est isomorphe avec le sulfate de potassium SO^4K^2. Il est très-soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune intense. Tel est son pouvoir colorant que 1 partie de chromate produit une coloration sensible dans 40,000 parties d'eau.

Le *bichromate de potassium* $Cr^2O^7K^2$ se prépare en chauffant au rouge deux parties de fer chromé avec 1 partie de nitre. On reprend la masse calcinée par l'eau, qui dissout du chromate neutre. On ajoute à la solution de l'acide acétique. Celui-ci précipite la silice provenant du creuset et entrée en solution sous forme de silicate, et, enlevant au chromate la moitié du potassium, le convertit en bichromate. Ce dernier se dépose par l'évaporation.

Le bichromate de potassium est un beau sel coloré en rouge orangé. Il cristallise en tables quadrangulaires, dérivées d'un prisme dissymetrique.

Il se dissout dans 8 à 10 parties d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante.

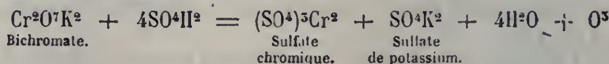
Une forte chaleur le décompose en chromate neutre, oxyde de chrome et oxygène.



$$2Cr^2O^7K^2 = 2CrO^4K^2 + Cr^2O^3 + O^3$$

Bichromate de potassium. — Chromate de potassium. — Oxyde de chrome.

Chauffée avec de l'acide sulfurique, il se convertit, en perdant de l'oxygène, en sulfate chromique, qui reste mélangé avec du sulfate de potassium.



$$Cr^2O^7K^2 + 4SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 4H^2O + O^3$$

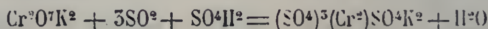
Bichromate. — Sulfate chromique. — Sulfate de potassium.

Le résidu, étant repris par l'eau, donne une solution verte, qui laisse déposer, par l'évaporation, de beaux cristaux octaédriques, d'un noi violet, qui sont l'alun de chrome (page 339).



$$(SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 24H^2O$$

L'acide sulfureux réduit à froid le bichromate de potassium en donnant de même de l'alun de chrome, si l'on a soin d'ajouter de l'acide sulfurique



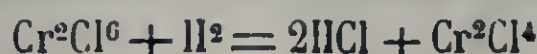
$$Cr^2O^7K^2 + 3SO^2 + SO^4H^2 = (SO^4)^3(Cr^2)SO^4K^2 + H^2O$$

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE.

On en connait plusieurs.

La plus importante est le chlorure violet Cr^2Cl^6, qui correspond au chlorure d'aluminium et au chlorure ferrique. On l'obtient en dirigeant un courant de chlore sur un mélange intime et parfaitement sec d'oxyde de chrome et de charbon, qu'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine : il se dégage de l'oxyde de carbone, et le chlorure de chrome se sublime dans la partie extérieure du tube, sous forme de paillettes brillantes, fleur de pêcher.

Ces cristaux sont presque insolubles dans l'eau froide et ne se dissolvent que lentement dans l'eau bouillante. L'hydrogène les réduit au rouge avec dégagement d'acide chlorhydrique et les convertit en chlorure Cr^2Cl^4, qui cristallise en paillettes blanches. (Peligot.)



$$Cr^2Cl^6 + H^2 = 2HCl + Cr^2Cl^4$$

Expérience. Qu'on ajoute une très-petite quantité de chlorure Cr^2Cl^4 à de l'eau chaude tenant en suspension du chlorure violet Cr^2Cl^6, ce dernier se dissoudra à l'instant en formant une solution verte.

On connaît un *anhydride chlorochromique* CrO^2Cl^2. Pour l'obtenir, on chauffe un mélange préalablement fondu de sel marin et de bichromate de potassium avec de l'acide sulfurique : il se dégage des vapeurs rouges, abondantes, qui se condensent sous forme d'un liquide rouge de sang. Ce corps bout à 116°,8. Sa densité est égale à 1,920 à 25°. (Thorpe.) Mis en contact avec de l'eau, il forme de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride chromique.



$$CrO^2Cl^2 + H^2O = CrO^3 + 2HCl$$

BISMUTH

Bi = 210

Extraction. — Ce métal se rencontre à l'état natif dans une gangue quartzeuse. Pour l'extraire, il suffit de chauffer le minerai dans des tuyaux de tôle ou de fonte, disposés dans un four suivant une direction inclinée. Le bismuth fond et s'écoule par une ouverture pratiquée à l'extrémité inférieure.

Le bismuth du commerce n'est jamais pur. Il renferme quelques traces d'autres métaux, presque toujours de l'arsenic, quelquefois du soufre.

Pour l'en débarrasser, on le réduit en poudre ; on le mêle avec le $\frac{1}{20}$ de son poids d'azotate de potassium et l'on chauffe au rouge dans un creuset de terre. Les métaux étrangers, plus oxydables que le bismuth, se transforment en oxydes, l'arsenic en arséniate, et le soufre en sulfate. Au besoin, on répète ce traitement une seconde fois.

Propriétés. — Le bismuth est un métal d'un blanc gris, offrant un reflet jaunâtre. Il présente une cassure cristalline, lamelleuse. Sa densité est égale à 9,83. Il fond à 264°. Par le refroidissement, il cristallise. On l'obtient en beaux cristaux, en laissant refroidir lentement quelques kilogrammes de bismuth, perçant ensuite la croûte solide, qui se forme à la surface, et laissant s'écouler le métal demeuré liquide. L'intérieur du vase présente alors de magnifiques trémies pyramidales, offrant les teintes irisées les plus vives. Les

cristaux sont des rhomboèdres. Leur surface est recouverte d'une mince pellicule d'oxyde, qui donne lieu aux jeux de lumière des bulles de savon.

Le bismuth augmente de volume en se solidifiant. Au rouge blanc, il se volatilise. Il est inaltérable à l'air, à la température ordinaire. Chauffé au rouge, il attire l'oxygène et brûle en formant de l'oxyde bismuthique. Son meilleur dissolvant est l'acide azotique, qui le convertit en azotate.

Les divers composés du bismuth offrent la plus grande analogie avec ceux de l'antimoine, à côté duquel ce métal doit être rangé, dans la famille de corps comprenant l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth.

L'analogie de l'antimoine et du bismuth se révèle notamment dans les composés suivants :

$BiCl^3$ Trichlorure de bismuth.	$SbCl^3$ Trichlorure d'antimoine.
Bi^2O^3 Oxyde bismuthique.	Sb^2O^3 Oxyde antimonieux.
Bi^2O^5 Anhydride bismuthique.	Sb^2O^5 Anhydride antomonique.
Bi^2O^4 Bismuthate de bismuth.	Sb^2O^4 Antimoniate d'antimoine.
Bi^2S^3 Sulfure de bismuth.	Sb^2S^3 Sulfure d'antimoine.

Le bismuth se rapproche d'ailleurs des métaux proprement dits, non-seulement par ses propriétés, mais encore par la faculté qu'il possède de former des sels définis. Il est triatomique dans ses combinaisons les plus importantes : l'oxyde, le chlorure, l'azotate.

OXYDE BISMUTHIQUE.



Bi^2O^3

On obtient ce corps en décomposant l'azotate par la chaleur. C'est une poudre d'un jaune paille, fusible à la chaleur rouge et donnant, par le refroidissement, une masse vitreuse d'un jaune foncé. Il attaque les creusets de terre encore plus facilement que la litharge.

On obtient un oxyde de bismuth hydraté en traitant l'azotate ou le sous-azotate par la potasse ou l'ammoniaque. C'est une poudre

blanche, insoluble dans un excès d'alcali, et qui, soumise à l'ébullition dans la potasse, se convertit en oxyde anhydre cristallin.

CHLORURE BISMUTHIQUE.



$\overset{'''}{Bi}Cl^3$

Le bismuth, très-divisé, brûle dans le chlore et se transforme en chlorure. Pour préparer ce dernier, on dirige un courant de chlore sec dans une cornue de verre, dans laquelle on a fondu du bismuth. Le chlorure distille et se concrète dans le récipient en une masse cristalline, fusible, déliquescente, qu'on désignait autrefois sous le nom de *beurre de bismuth*. On peut obtenir un chlorure de bismuth cristallisé et hydraté, en évaporant une dissolution de bismuth dans l'eau régale.

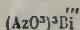
Le chlorure de bismuth se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, mais se décompose lorsqu'on le traite par l'eau pure; il est converti, dans ce cas, en oxychlorure, qui se précipite sous la forme d'une poudre blanche, ténue, en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique.



$$2BiCl^3 + 2H^2O = 2BiOCl + 4HCl$$

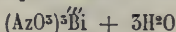
L'oxychlorure de bismuth est connu sous le nom de blanc de perle. Il renferme BiOCl.

AZOTATE DE BISMUTH.



$(AzO^3)^3\overset{'''}{Bi}$

Le bismuth se dissout facilement dans l'acide azotique; la solution concentrée laisse déposer de gros prismes à 4 pans. Ces cristaux sont incolores et déliquescents. Ils renferment :



$$(AzO^3)^3\overset{'''}{Bi} + 3H^2O$$

Il sont très-solubles dans l'eau acidulée d'acide azotique

Expérience. Je verse une solution acide d'azotate bismuthique dans un grand excès d'eau. Il se forme un précipité blanc, pulvérulent, dont la quantité augmente, si l'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque très-étendue à la liqueur, de manière à neutraliser une partie de l'acide azotique devenu libre.

Ce précipité, très-employé en médecine, était connu autrefois

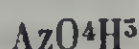
sous le nom de *magistère de bismuth*. Sa composition est généralement exprimée par la formule :



$$AzO^4Bi + H^2O = AzO^3(BiO)' + H^2O$$

C'est de l'azotate de bismuthyle, c'est-à-dire de l'acide azotique AzO^3H dans lequel l'atome d'hydrogène basique est remplacé par le groupe BiO. Ce groupe est monoatomique, par la raison que l'oxygène diatomique neutralise 2 des atomicités du bismuth triatomique.

On peut aussi envisager le sous-azotate de bismuth comme un dérivé de l'acide orthoazotique AzO^4H^3, correspondant à l'acide phosphorique PhO^4H^3 (page 203).



AzO^4H^3
Acide orthoazotique.



$AzO^4\overset{'''}{Bi}$
Sous-azotate de bismuth.

L'eau bouillante enlève encore de l'acide azotique au magistère de bismuth. La poudre blanche qui reste constitue le *blanc de fard*.

Caractères des solutions de bismuth. — Additionnées d'une grande quantité d'eau, elles donnent des précipités blancs de sous-sels. — L'hydrogène sulfuré et les sulfures solubles y forment un précipité brun noir de sulfure de bismuth, insoluble dans un excès de sulfure d'ammonium. — Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins donnent un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Les solutions de bismuth ne sont précipitées ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide chlorhydrique.

Chauffés au chalumeau, dans la flamme réductrice, avec du carbonate de sodium, les composés de bismuth donnent un globule métallique très-cassant après le refroidissement.

ÉTAIN

$Sn = 118$

État naturel et extraction. — Le seul minerai d'étain que l'on exploite est le bioxyde (*cassitérite*). On le rencontre en filons dans les terrains les plus anciens, ou disséminé dans les sables provenant de leur désagrégation. Les principales mines d'étain sont situées aux Indes, dans la presqu'île de Malacca et dans l'île de Banca, en Angleterre et en Saxe.

Le minerai d'étain est généralement mêlé à divers minéraux denses,

tels que sulfures et sulfo-arséniures de fer, sulfures de cuivre, de plomb. Après l'avoir bocardé et lavé pour entraîner les matériaux terreux plus légers, on le grille. On oxyde ainsi et l'on désagrége les sulfures et sulfo-arséniures. Le produit grillé et bocardé est soumis à un second lavage qui entraîne les oxydes légers en laissant la cassitérite. Ce dernier oxyde est chauffé avec du charbon dans un four à manche (*fig.* 108), sorte de fourneau prismatique terminé, à sa partie inférieure, par un creuset où le métal se rassemble. On y injecte de l'air par une tuyère D. Il se forme de l'oxyde de carbone qui réduit l'oxyde stannique. L'étain se rassemble dans le creuset. De là on le fait passer dans un bassin I, où on l'agite avec des bâtons de bois vert. La vapeur d'eau et les gaz provenant de la carbonisation du bois contribuent à agiter la masse fondue et à amener à la surface les matières étrangères ou crasses, qu'on enlève. Le métal est ensuite coulé dans des moules.

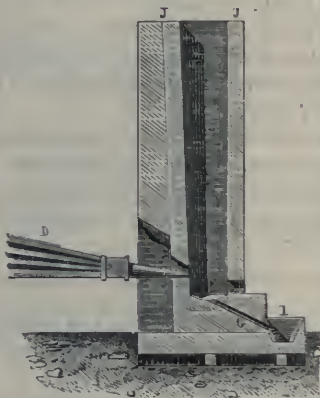


Fig. 108.

Ainsi obtenu, il est généralement allié à de petites quantités de cuivre, de fer, de plomb, d'antimoine, d'arsenic. Pour le purifier, on le chauffe lentement sur la sole inclinée d'un fourneau à réverbère. L'étain pur fond le premier et s'écoule au dehors du fourneau, tandis que les alliages d'étain moins fusibles restent sur la sole. Ce mode d'affinage se nomme *liquation*.

Propriétés. — L'étain pur est un métal blanc qui se rapproche de l'argent par sa couleur et son éclat. Il fond à 228°. Par un refroidissement lent, il cristallise. On obtient aussi des cristaux d'étain en précipitant ce métal par voie galvanique. Ces cristaux appartiennent au type du prisme à base carrée (Miller.) Leur densité est egale à 7,178. Celle du métal fondu et refroidi lentement est de 7,373. (H. Deville.)

L'étain est ductile et malléable. Lorsqu'on plie un saumon d'étain, on entend un bruit particulier qu'on nomme le *cri* de l'étain

Ce métal se conserve sans altération à l'air. Fondu, il se recouvre rapidement d'une pellicule grisâtre d'oxyde.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain, avec dégagement d'hydrogène. L'action est rapide lorsqu'on chauffe.

Expérience. Si l'on verse de l'acide azotique ordinaire sur de l'étain en grenailles, une action très-vive se manifeste immédiatement. L'étain se convertit en une poudre blanche de bioxyde, et il se dégage des torrents de vapeurs rouges.

Très-étendu d'eau, le même acide attaque l'étain presque sans dégagement de gaz. La liqueur renferme, au bout de quelque temps, une petite quantité d'azotate stanneux et de l'azotate d'ammoniaque. L'ammoniaque se forme ici par suite de la réduction simultanée de l'eau et de l'acide azotique par l'étain.



$$AzO^3H + H^2O - 2O^2 = AzH^3$$

Lorsqu'on chauffe l'étain avec une solution concentrée de potasse ou de soude, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un stannate alcalin.

Usages de l'étain. — L'étain entre dans la composition des bronzes. On s'en sert pour la fabrication de plats, de couverts et de ces lames minces dont on entoure divers objets de consommation, tels que le chocolat.

L'*étamage* des ustensiles de cuisine en métal consiste à les recouvrir d'une mince couche d'étain. Celle-ci est destinée à protéger le cuivre ou le fer contre l'action dissolvante des acides qui entrent dans la composition de certains aliments. Pour étamer ces objets, on commence par en décaper la surface en les frottant avec du sable, et on les trempe ensuite dans un bain d'étain. Après avoir séparé l'excès de métal, on les frotte avec des étoupes ou des linges imprégnés de sel ammoniac.

Le *fer-blanc* est de la tôle recouverte d'une mince couche d'étain. Pour le fabriquer, on commence par décaper la feuille de tôle, en la plongeant dans de l'acide sulfurique étendu, qui enlève l'oxyde; on la frotte ensuite avec du sable, puis on la plonge successivement dans un bain de suif fondu, et dans un bain d'étain recouvert d'une couche de suif. Elle se couvre ainsi d'une couche d'étain. Au contact du fer, l'étain est entré en combinaison, formant un véritable alliage; celui-ci est recouvert par une couche d'étain pur.

Lorsqu'on lave la surface du fer-blanc avec un mélange d'acide

chlorhydrique et d'acide azotique, on dissout la couche superficielle d'étain, et on met à nu l'alliage cristallisé d'étain et de fer. C'est ce qu'on nomme le *moiré métallique*.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ÉTAIN.

L'étain forme avec l'oxygène deux oxydes, savoir :

L'oxyde stanneux.	SnO
L'anhydride stannique.	SnO^2

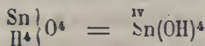
Le premier est peu important. On l'obtient en précipitant une solution de chlorure stanneux par la potasse et en faisant bouillir. Le précipité blanc d'hydrate stanneux, d'abord formé, se convertit par l'ébullition en une poudre noire cristalline d'oxyde stanneux. Lorsqu'on chauffe cette substance à 250°, elle décrépite, augmente de volume et se convertit en une poudre d'un brun olive, qui constitue une modification dimorphe de l'oxyde noir.

ANHYDRIDE STANNIQUE.

SnO^2

Ce corps se rencontre dans la nature. Il forme de beaux cristaux durs, transparents, bruns ou d'un brun jaunâtre, et appartenant au type du prisme à base carrée.

La poudre blanche qu'on obtient en traitant le métal par l'acide azotique est un hydrate stannique qui joue le rôle d'acide et que M. Fremy a nommé acide métastannique. Il lui attribue la composition $5(SnO^4H^4)$. Ce serait un polymère de l'acide stannique normal.



$$\left.\begin{matrix}Sn\\H^4\end{matrix}\right\}O^4 = \overset{IV}{Sn}(OH)^4$$

Chauffé à 100°, cet hydrate perd la moitié de son eau ; il en perd le reste lorsqu'on le chauffe au rouge, et se convertit en anhydride stannique.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse de chlorure stannique, on obtient un précipité blanc gélatineux qui constitue un hydrate.



$$SnO^3H^2 = \left.\begin{matrix}\overset{IV}{Sn}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$$

C'est l'acide stannique de M. Fremy. Ce corps se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, et la solution se comporte comme une solution aqueuse de tétrachlorure d'étain.



$$SnO^3H^2 + 4HCl = SnCl^4 + 3H^2O$$

Il se combine avec les bases pour former des stannates dont la composition générale est exprimée par la formule



$$SnO^3R^2 = \left.\begin{matrix} Sn \\ R^2 \end{matrix}\right\} O$$

Lorsqu'on chauffe à 140°, ou même lorsqu'on le dessèche longtemps dans le vide, il devient insoluble dans les acides.

SULFURES D'ÉTAIN.

On en connaît deux, savoir : un protosulfure SnS et un bisulfure SnS^2. On obtient le premier en calcinant l'étain en limaille avec de la fleur de soufre. Comme le produit renferme encore un excès d'étain, il est nécessaire de le chauffer avec une nouvelle quantité de soufre. C'est une masse cristalline d'un gris de plomb.

Le bisulfure d'étain ou sulfure stannique se prépare par le procédé suivant : on forme un amalgame de 12 parties d'étain et de 6 parties de mercure ; on le pulvérise et on mélange la poudre avec 7 parties de fleurs de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On introduit ce mélange dans un matras en verre vert qu'on chauffe graduellement, dans un bain de sable, au rouge obscur. Du soufre, du sel ammoniac, du sulfure de mercure et du chlorure stanneux viennent se condenser sur la voûte du matras, dont l'intérieur se trouve rempli d'une masse jaune cristalline de bisulfure d'étain. La présence du sel ammoniac et du mercure, qui se volatilisent dans cette opération, empêche une élévation de température qui décomposerait le bisulfure d'étain. Celui-ci se trouve entraîné et se condense en paillettes dorées, brillantes, un peu grasses au toucher. Ce corps est connu sous le nom d'*or mussif*. Il se décompose au rouge en protosulfure d'étain et en soufre. On s'en sert pour enduire les coussins des machines électriques.

CHLORURE STANNEUX (BICHLORURE D'ÉTAIN).



$SnCl^2$

On prépare ce composé à l'état anhydre en chauffant de l'étain dans du gaz chlorhydrique. Il se dégage de l'hydrogène, et il reste une masse blanche ou grisâtre, presque transparente, d'un aspect gras, fusible à 250°. C'est le chlorure stanneux.

En dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, évaporant la solution limpide et laissant refroidir, on obtient de beaux prismes transparents qui renferment $SnCl^2 + 2H^2O$. C'est le sel d'étain du commerce.

Les cristaux de chlorure stanneux se dissolvent dans une petite quantité d'eau en formant une liqueur limpide. Traités par une grande quantité d'eau, ils donnent une liqueur trouble qui tient en suspension une petite quantité d'un oxychlorure blanc. L'oxygène de l'air dissous dans l'eau joue un rôle dans cette décomposition du chlorure stanneux. Il enlève à celui-ci une portion du métal, et il se forme une quantité correspondante de chlorure stannique (tétrachlorure).

Le chlorure stanneux réduit un grand nombre de composés oxygénés ou chlorurés. Il décompose les sels d'argent et de mercure en mettant le métal en liberté. Il décolore instantanément la solution pourpre de permanganate de potassium.

Expérience. J'ajoute une solution de chlorure stanneux à une solution de sublimé corrosif (chlorure mercurique) : il se forme immédiatement un précipité blanc de calomel (chlorure mercureux). En ajoutant un excès de chlorure stanneux, on peut enlever tout le chlore au chlorure mercureux lui-même, et il reste un précipité gris de mercure métallique.

En teinture, on emploie le chlorure stanneux comme mordant.

CHLORURE STANNIQUE (TÉTRACHLORURE D'ÉTAIN).



$SnCl^4$

Expérience. Qu'on laisse tomber dans un flacon rempli de chlore pur de l'étain réduit en lames très-minces ; aussitôt le métal s'enflamme et se convertit, en présence d'un excès de chlore, en chlorure stannique anhydre.

Ce dernier est liquide et répand à l'air d'abondantes fumées blanches. On le nommait autrefois *liqueur fumante de Libavius.*

Pour le préparer, on fait arriver un courant de chlore sec sur l'étain placé dans une petite cornue. Celle-ci est munie d'un récipient où le tétrachlorure anhydre se rassemble sous la forme d'un liquide jaune.

On l'obtient incolore en le rectifiant sur une petite quantité de mercure qui lui enlève l'excès de chlore.

Le tétrachlorure d'étain bout à 120°. Sa densité est égale à 2,28. Lorsqu'on y laisse tomber une petite quantité d'eau, il l'absorbe avec sifflement, et il se forme un dépôt cristallin de tétrachlorure stannique hydraté



$$SnCl^4 + 5H^2O$$

On peut obtenir ces cristaux en dissolvant l'étain dans l'eau régale et en évaporant la solution, ou encore en dirigeant un courant de chlore dans une solution de chlorure stanneux et en concentrant la liqueur.

Les cristaux de chlorure stannique hydraté se dissolvent dans l'eau en formant une solution limpide.

Caractères des solutions stanneuses. — Elles sont précipitées en brun par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium; le précipité se dissout dans un grand excès du dernier réactif.

La potasse y forme un précipité blanc qui se dissout dans un grand excès de réactif.

L'ammoniaque les précipite en blanc ; mais le précipité ne se dissout pas dans un excès d'ammoniaque.

Dans une solution de sublimé corrosif (chlorure mercurique), un excès de chlorure stanneux donne un précipité gris de mercure métallique.

Le chlorure d'or donne, dans les solutions stanneuses étendues, un précipité pourpre (pourpre de Cassius).

Caractères des solutions stanniques. — L'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium y forment un précipité jaune qui se dissout dans un grand excès du dernier réactif. La potasse, la soude et l'ammoniaque y forment un précipité blanc qui disparaît dans un excès de réactif.

Le chlorure d'or ne précipite pas les solutions stanniques.

Une lame de fer ou de zinc précipite l'étain des solutions stan-

neuses ou stanniques sous forme de paillettes grises qui prennent l'éclat métallique sous le brunissoir.

PLOMB

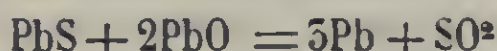
Pb = 207

Traitement des minerais de plomb. — Les minerais de plomb qu'on exploite sont le carbonate et surtout le sulfure, connu sous le nom de galène.

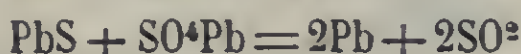
Le traitement du carbonate est simple. On le chauffe avec du charbon dans un four à manche (voy. page 376) : le plomb réduit se rassemble dans le creuset.

Pour extraire le plomb de la galène, on peut suivre deux méthodes. L'une d'elles consiste à fondre la galène avec du fer (fonte de fer grenaillée). Il se forme du sulfure de fer et du plomb, qui entrent en fusion l'un et l'autre, et se séparent par suite de la différence de leurs densités, le plomb étant plus dense de beaucoup. C'est la *méthode par réduction*. On l'emploie pour le traitement des minerais impurs à gangue siliceuse.

L'autre méthode, qu'on nomme *méthode par réaction*, consiste à griller préalablement la galène, de manière à la transformer partiellement en oxyde et en sulfate : on donne ensuite un coup de feu après avoir bouché les ouvertures du fourneau. Le sulfure en excès réagit alors sur l'oxyde et sur le sulfate ; il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du plomb métallique qu'on nomme *plomb d'œuvre*.



$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$$



$$PbS + SO^4Pb = 2Pb + 2SO^2$$

L'opération s'exécute dans un four à réverbère dont la coupe est représentée figure 109.

Le minerai est étendu en couches minces sur la sole E, et chauffé au rouge sombre ; le foyer est en A, l'air arrive par les ouvertures latérales D. On les bouche, dès qu'on juge, à l'aspect de la masse, que le grillage est assez avancé. On chauffe alors fortement.

Indépendamment de la portion du sulfure de plomb qui réagit sur l'oxyde et sur le sulfate, il y en a toujours un excès qui, lorsqu'on donne le coup de feu, fond et se sépare à l'état de *matte plombeuse*. Celle-ci rentre dans le travail ou est l'objet d'un traite-

ment séparé, par la méthode de réaction. Ce traitement fournit un plomb plus dur que le plomb d'œuvre et qui renferme une petite quantité de cuivre.

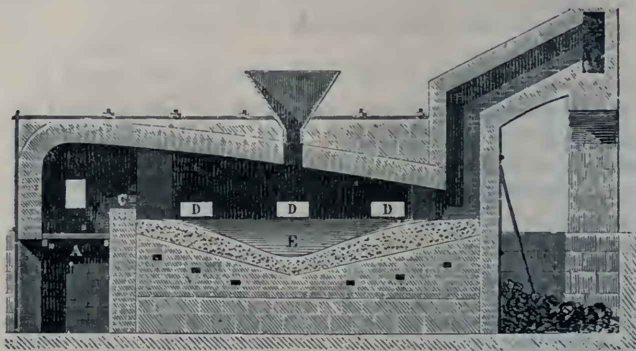


Fig. 109.

Dans quelques usines on ajoute, à un certain moment du grillage, du poussier de charbon, dans le but d'enlever l'oxygène à l'oxyde et au sulfate formés.

Traitement du plomb argentifère. — Le plomb provenant de ces divers traitements, et surtout le plomb d'œuvre, renferme souvent de petites quantités d'argent.

Les méthodes qui sont en usage pour le traitement du plomb argentifère, consistent à soumettre directement le plomb d'œuvre à la coupellation, ou à l'affiner préalablement par voie de cristallisation, avant de le coupeller.

L'*affinage par voie de cristallisation* a pour objet de former un alliage de plomb et d'argent plus riche que le plomb d'œuvre. (Pattinson.) Pour cela le plomb argentifère est fondu et soumis à un refroidissement lent : du plomb presque pur se sépare à l'état de cristaux, qui se déposent au fond du bain. On les enlève au fur et à mesure avec une écumoire. Un alliage de plomb plus riche en argent demeure liquide. Les cristaux de plomb qui retiennent encore un peu d'argent, sont soumis à une nouvelle fusion : par le refroidissement on obtient du plomb, et une petite quantité d'alliage liquide encore riche en argent. La même opération répétée une troisième fois, détermine cette fois la séparation du plomb pur. Les

alliages de plomb et d'argent ainsi obtenus, soumis eux-mêmes à plusieurs fusions et cristallisations successives, donnent un alliage de plus en plus riche en argent.

Cet alliage ainsi *concentré* est soumis à la *coupellation*. Cette opération consiste à fondre le plomb dans un four à réverbère (*fig.* 110),

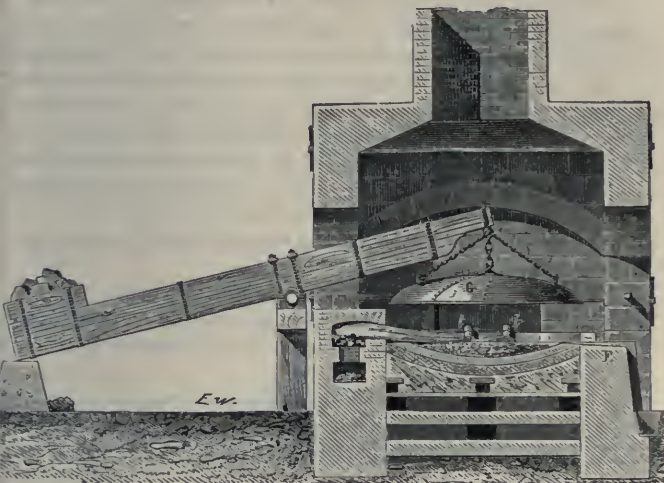


Fig. 110.

dont la sole présente la forme d'une calotte sphérique, qui est la coupelle. Un couvercle en tôle G, qu'on abaisse à volonté, forme la voûte du four. Quand le plomb est fondu, on fait arriver à la surface du bain métallique un fort courant d'air par les tuyères *tt'*; il se convertit en oxyde qui fond et, poussé par le vent de la tuyère, s'écoule sans cesse de la coupelle par une échancrure. Celle-ci est pratiquée dans la paroi, au niveau du métal fondu : on la creuse de plus en plus à mesure que ce niveau s'abaisse. L'argent qui n'est pas oxydable se concentre dans la coupelle, tandis que le plomb est éliminé. Au moment où les dernières parties de ce métal s'oxydent, il ne reste à la surface de l'argent en fusion qu'une mince pellicule de litharge fondue, qui, venant à se déchirer tout à coup, met à nu la

surface brillante du métal. Le moment où apparaît ce phénomène, qu'on nomme l'*éclair*, marque la fin de l'opération.

L'oxyde de plomb, qui se forme d'abord dans la coupellation du plomb d'œuvre, porte le nom d'*abstrich*. Il est noir et renferme encore de l'argent ainsi que du cuivre et de l'antimoine. (Berthier.) L'oxyde qui s'écoule après l'abstrich est la *litharge*.

Propriétés du plomb — Le plomb est d'un gris bleuâtre et est doué d'un certain éclat lorsque sa surface vient d'être mise à nu. C'est le plus mou et le moins tenace de tous les métaux usuels. On peut le couper au couteau ; l'ongle le raye assez facilement. Il se laisse réduire en feuilles minces, mais passe difficilement à la filière. Sa densité est égale à 11,363. (H. Deville.) Il fond entre 326 et 334°, et se volatilise sensiblement au rouge blanc. On l'obtient quelquefois cristallisé en octaèdres réguliers, lorsqu'on laisse refroidir lentement une grande masse de plomb fondu et qu'on décante la partie demeurée liquide.

La surface brillante du plomb se ternit à l'air. Fondu, il attire rapidement l'oxygène et se couvre d'une pellicule d'oxyde qui se transforme, par l'action prolongée de la chaleur, en une poussière jaune qui est le *massicot*.

Au contact de l'eau aérée, le plomb absorbe l'oxygène et l'acide carbonique, et se recouvre d'une mince couche de carbonate. Ce fait explique la présence de quelques traces de plomb dans l'eau pluviale tombée sur des gouttières ou conservée dans des réservoirs de plomb.

La présence dans l'eau de petites quantités de chlorures ou de sulfates empêche cette oxydation. Aussi, le plomb est-il à peine attaqué par les eaux de source et de rivière, que l'on conduit et distribue sans danger dans des tuyaux de ce métal.

Le plomb est facilement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas ; concentré et bouillant, il le convertit en sulfate, avec dégagement de gaz sulfureux. L'acide azotique l'attaque à la température ordinaire et le dissout, avec dégagement de vapeurs rouges et formation d'azotate.

Le plomb et ses composés sont toxiques. Ses effets sur l'économie se manifestent surtout par l'absorption longtemps continuée de très-petites quantités de ce métal. Leur accumulation dans l'économie produit un empoisonnement chronique qui se manifeste sous

diverses formes; la plus connue est la *colique saturnine* ou *colique des peintres*. Les plombiers, étameurs, potiers de terre, les peintres, broyeurs de couleurs, les ouvriers employés à la fabrication du minium, de la céruse, etc., sont exposés à ces empoisonnements chroniques.

Usages du plomb. — On se sert de ce métal pour la fabrication des petits projectiles (plomb de chasse, etc.), pour la confection de tuyaux servant à la conduite du gaz et de l'eau. Réduit en lames, il est employé pour les gouttières et pour les couvertures de nos maisons, pour le doublage de cuves ou réservoirs. La tôle trempée dans un bain de plomb se revêt d'une couche de ce métal et prend le nom de tôle plombée. Le plomb entre dans la composition des caractères d'imprimerie, de la soudure des plombiers, etc.

PROTOXYDE DE PLOMB.



Le massicot et la litharge, dont nous avons indiqué le mode de formation, constituent le protoxyde de plomb.

Le massicot est une poudre jaune amorphe. La litharge est en paillettes d'un jaune rougeâtre, cristallines. C'est de l'oxyde de plomb qui est devenu cristallin par la fusion et le refroidissement. On le rencontre quelquefois sous forme d'octaèdres à base rhombe. (Mitscherlich.)

L'oxyde de plomb fond au rouge. Fondu, il absorbe de l'oxygène qu'il dissout et qu'il abandonne en se solidifiant. (F. Le Blanc.)

On ne peut le fondre dans un creuset de terre sans attaquer et quelquefois percer celui-ci, circonstance qui est due à la formation d'un silicate de plomb très-fusible.

L'oxyde de plomb est réduit très-facilement par l'hydrogène, le charbon, l'oxyde de carbone.

Il est très-légèrement soluble dans l'eau et possède une réaction alcaline assez prononcée pour ramener au bleu le papier de tournesol faiblement rougi.

Lorsqu'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque à la solution d'un sel plombique, on obtient un précipité blanc qui est un hydrate plombique. Cet hydrate se dissout dans un excès de potasse. L'eau de chaux dissout pareillement l'oxyde de plomb. Ces solutions alcalines sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré

La litharge sert à la fabrication de l'acétate de plomb, et partant de la céruse. On s'en sert pour rendre l'huile de lin siccative. Elle entre dans la préparation de divers emplâtres et de diverses matières colorantes (jaune de Cassel, page 389).

BIOXYDE DE PLOMB.

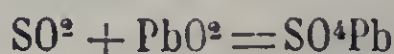


PbO^2

On obtient ce corps en épuisant le minium ou oxyde de plomb intermédiaire, par de l'acide azotique étendu. Il reste une poudre brune qu'on lave à l'eau bouillante. C'est le bioxyde de plomb. Il est insoluble dans l'eau. Il se décompose facilement par la chaleur en perdant la moitié de son oxygène et en se transformant en oxyde plombique. C'est un oxydant très-énergique.

Lorsqu'on le triture vivement avec une petite quantité de soufre, il enflamme celui-ci.

Expériences. 1° J'introduis du bioxyde de plomb dans une éprouvette remplie de gaz sulfureux : celui-ci est absorbé aussitôt, avec formation de sulfate plombique.



$$SO^2 + PbO^2 = SO^4Pb$$

2° En versant de l'acide chlorhydrique sur du peroxyde de plomb, je constate immédiatement un dégagement de chlore, et il se forme du chlorure de plomb.



$$PbO^2 + 4HCl = PbCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$$

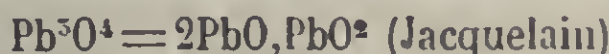
Le bioxyde de plomb peut former de véritables sels en s'unissant aux alcalis. M. Fremy a décrit un plombate de potassium $PbO^3K^2 + 3H^2O$ qui cristallise en cubes et qui se forme lorsqu'on chauffe doucement, au creuset d'argent, du bioxyde de plomb avec une solution très-concentrée de potasse

OXYDE DE PLOMB INTERMÉDIAIRE, MINIUM.

On prépare cet oxyde en chauffant du massicot dans des fours, à une température qui ne doit pas dépasser 300°. Dans ces conditions, l'oxyde plombique absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en une belle poudre rouge qui est le *minium*. On désigne sous le nom de

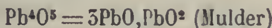
mine orange le minium obtenu en chauffant la céruse ou carbonate de plomb au contact de l'air.

Le minium représente une combinaison d'oxyde et de bioxyde de plomb. Sa composition est variable, suivant que le grillage a été plus ou moins prolongé. Ordinairement elle répond à la formule :



$$Pb^3O^4 = 2PbO,PbO^2 \text{ (Jacquelain)}$$

Quelquefois le minium renferme moins d'oxygène et possède la composition



$$Pb^4O^5 = 3PbO,PbO^2 \text{ (Mulder)}$$

On a trouvé dans les fissures d'un four à minium des cristaux rouges offrant cette dernière composition.

Le minium est doué d'une belle couleur rouge écarlate qui devient beaucoup plus foncée à chaud. Au rouge, il abandonne de l'oxygène et se convertit en oxyde plombique.

Expérience. En arrosant du minium avec de l'acide azotique, on voit disparaître sa belle couleur rouge, qui fait place à une couleur brune. L'acide azotique s'est emparé de l'oxyde plombique pour former un azotate, et a laissé le bioxyde brun.

On se sert du minium pour colorer la cire à cacheter et les papiers de tenture. Il est employé pour la fabrication du cristal. Ce dernier doit sa fusibilité, sa transparence parfaite et son pouvoir réfringent à un silicate plombique. Mêlé à l'oxyde stannique, le minium sert à préparer l'émail des faïences (page 340).

Pour luter les joints des chaudières à vapeur, on emploie un mélange de minium et de céruse, délayé dans une petite quantité d'huile.

SULFURE DE PLOMB.



PbS

La galène ou sulfure de plomb se présente dans la nature en beaux cristaux cubiques d'un gris bleuâtre, doués de l'éclat métallique ; leur densité est égale à 7,58. La galène fond au rouge. Chauffée au contact de l'air, elle se convertit en oxyde et en sulfate. On sait qu'il peut se former du plomb métallique par la réaction d'un excès de sulfure sur les composés oxydés du plomb (p. 382). L'acide azotique fumant convertit à chaud le sulfure de plomb en sul-

fate. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le convertit en chlorure, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La galène sert dans les arts pour le vernissage des poteries communes. On applique à la surface des vases, préalablement séchés, un mélange de galène (alquifoux) et de bouse de vache qu'on délaye dans de l'eau.

Ces poteries sont, en général, cuites à une température peu élevée, de telle sorte que le sulfure de plomb, dont la bouse de vache a pour but d'empêcher l'oxydation, fond et s'étale à la surface, formant après refroidissement un vernis de couleur foncée. Néanmoins, il se forme toujours une certaine quantité d'oxyde par l'oxydation de la galène.

Lorsque la cuisson se fait à une température plus élevée, cet oxyde forme un silicate fusible qui recouvre la poterie. Ce vernis qui est souvent coloré en vert par de l'oxyde de cuivre, est attaqué par le vinaigre qui dissout de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cuivre. De là l'insalubrité de ces poteries vernissées.

CHLORURE DE PLOMB.



$PbCl^2$

On obtient ce corps à l'état de poudre blanche, cristalline, en chauffant la litharge avec de l'acide chlorhydrique. Il se dépose, sous forme d'un épais précipité blanc, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution concentrée d'acétate ou d'azotate de plomb. Il est, en effet, peu soluble dans l'eau, car il faut 135 parties d'eau à 12°,5 et 33 parties d'eau bouillante pour dissoudre une partie de chlorure de plomb. On l'obtient cristallisé en longues aiguilles par le refroidissement d'une solution saturée à l'ébullition. Le chlorure de plomb fond au-dessous de la chaleur rouge et se prend, par le refroidissement, en une masse demi-transparente, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de plomb corné.

Le *jaune minéral, le jaune de Turner, le jaune de Cassel,* qui sont employés en peinture, sont des oxychlorures de plomb, combinaisons d'oxyde et de chlorure, en proportions variables

IODURE DE PLOMB.



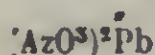
PbI^2

En versant une solution d'iodure de potassium dans une solution

d'acétate de plomb, on obtient un beau précipité jaune d'iodure de plomb.

Ce corps fond, à une température élevée, en un liquide rouge brun. Il exige, pour se dissoudre, 1235 parties d'eau froide et 194 parties d'eau bouillante. Par le refroidissement de la solution saturée à chaud, il se dépose en paillettes hexagonales, d'un jaune d'or, douées d'un éclat magnifique.

AZOTATE DE PLOMB.

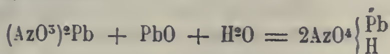


$(AzO^3)^2\dot{P}b$

Pour préparer ce corps, on dissout la litharge dans l'acide azotique étendu. Par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, il se dépose en octaèdres réguliers, blancs, anhydres. Ces cristaux décrépitent lorsqu'on les chauffe. Ils se dissolvent dans 7 fois 1/2 leur poids d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante.

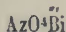
Au rouge, ce sel se décompose en peroxyde d'azote, oxygène et oxyde de plomb (page 160). Il forme avec l'oxyde de plomb diverses combinaisons basiques.

Lorsqu'on fait bouillir l'azotate de plomb avec une quantité équivalente d'oxyde plombique, on obtient, par le refroidissement de la solution filtrée, un dépôt cristallin, qui est un azotate bibasique. $(AzO^3)^2Pb + PbO + H^2O$. (Pelouze.) On pourrait considérer ce sel comme dérivant d'un acide orthoazotique $AzO^4H^3 = AzO^3H + H^2O$ (voy. page 203). En effet,



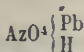
$$(AzO^3)^2Pb + PbO + H^2O = 2AzO^4\left\{\begin{matrix}\dot{P}b \\ H\end{matrix}\right.$$

Cet azotate de plomb basique correspond à l'azotate de bismuth basique (page 375)



$AzO^4\dddot{B}i$

Sous-azotate de bismuth.



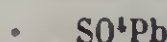
$AzO^4\left\{\begin{matrix}\dot{P}b \\ H\end{matrix}\right.$

Sous-azotate de plomb.

Lorsqu'on fait bouillir une solution d'azotate de plomb avec des lames minces de plomb, celles-ci se dissolvent, et la liqueur se colore en jaune. Il se forme, dans ces conditions, des azotites de plomb basiques, qui sont solubles. La liqueur filtrée laisse déposer

par le refroidissement des cristaux jaunes, dont la composition est variable. Par une ébullition prolongée, on obtient un azotite quadribasique $AzO^2Pb + 3PbO + H^2O$. La solution de ce dernier, décomposée par le gaz carbonique, donne l'azotite neutre $(AzO^2)^2Pb + H^2O$, cristallisable en longs prismes jaunes (Peligot) ou en lames jaunes. (Chevreul.)

SULFATE DE PLOMB.



SO^4Pb

Ce sel se rencontre, dans la nature, à l'état cristallisé. On peut le préparer, par double décomposition, en précipitant la solution d'un sel de plomb soluble, tel que l'azotate ou l'acétate, par l'acide sulfurique ou par la solution d'un sulfate. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau.

A une température élevée, le sulfate de plomb fond sans se décomposer. Le charbon le réduit facilement et le transforme en sulfure, en métal ou en oxyde, suivant les proportions employées. Chauffé brusquement avec un excès de charbon, il donne du sulfure

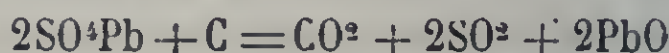


$$SO^4Pb + C^2 = 2CO^2 + PbS$$

En diminuant la proportion de charbon, on peut obtenir un résidu de plomb métallique ou même d'oxyde de plomb



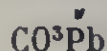
$$SO^4Pb + C = CO^2 + SO^2 + Pb$$



$$2SO^4Pb + C = CO^2 + 2SO^2 + 2PbO$$

Le fer et le zinc, mis en contact avec du sulfate de plomb délayé dans l'eau, en séparent du plomb métallique.

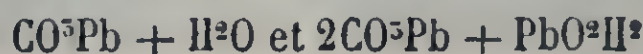
CARBONATE DE PLOMB.



CO^3Pb

On rencontre, dans la nature, du carbonate de plomb cristallisé. On peut obtenir ce sel artificiellement, sous forme d'une poudre blanche, amorphe, en précipitant un sel de plomb soluble par un excès de carbonate alcalin.

On désigne sous le nom de *céruse* ou de *blanc de plomb* un carbonate de plomb hydraté et quelquefois basique,



$$CO^3Pb + H^2O \text{ et } 2CO^3Pb + PbO^2H^2$$

dont on fait grand usage dans la peinture à l'huile. La céruse est préparée par divers procédés, dont le plus ancien est connu sous le nom de *procédé hollandais*. Il consiste à exposer des lames de plomb à une atmosphère chargée de vapeurs acétiques et riche en gaz carbonique. Pour cela, on introduit des lames de plomb P (*fig.* 111), roulées en spirales, dans des pots de terre A, vernisés, à l'intérieur desquels se trouve du vinaigre. Les lames reposent sur des rebords B, au-dessous desquels on place du vinaigre de qualité inférieure. Les pots sont recouverts d'un disque de plomb D, qui les ferme incomplétement. On dispose une rangée de ces pots dans une grande caisse, sur du fumier de cheval, on les recouvre de planches, puis d'une couche de fumier, sur laquelle on place une nouvelle série de pots, et ainsi de suite. La fermentation du fumier donne lieu à une élévation de température de 30° à 40° et à un dégagement de gaz carbonique. D'autre part, l'oxygène de l'air intervenant, le plomb est attaqué par l'acide acétique, et il se forme, à la surface du métal, de l'acétate de plomb basique, qui est sans cesse décomposé par l'acide carbonique, de telle sorte que le plomb se recouvre peu à peu d'une couche de carbonate.

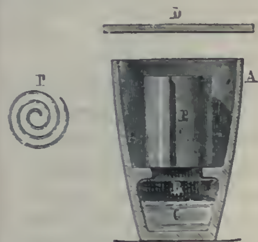


Fig. 111.

Thenard a indiqué un autre procédé pour la préparation de la céruse. On dissout la litharge dans une solution d'acétate de plomb, et on dirige un courant de gaz carbonique à travers la solution de sous-acétate de plomb ainsi formé. Il se précipite du carbonate de plomb, et de l'acétate neutre est régénéré ; celui-ci est transformé de nouveau en acétate basique. Le produit ainsi obtenu porte le nom de *céruse de Clichy*.

Au reste, on peut se contenter, comme on le fait en Angleterre, d'exposer à un courant de gaz carbonique, produit par la combustion du charbon, de la litharge mouillée avec une petite quantité d'acide acétique ou d'une dissolution d'acétate de plomb neutre. La formation de l'acétate basique et sa décomposition par le gaz carbonique se font ici sur place et continuent jusqu'à ce que toute la litharge soit transformée en carbonate.

La céruse de Clichy est plus blanche, mais moins opaque que la céruse hollandaise, qui *couvre* mieux, en général.

CHROMATE DE PLOMB.



$CrO^4\overset{''}{P}b$

Ce sel existe à l'état cristallisé dans la nature ; il constitue le *plomb rouge de Sibérie*. On le prépare par double décomposition, en mêlant des solutions de chromate de potassium et d'acétate de plomb. On obtient ainsi un précipité jaune, qui est employé en peinture sous le nom de *jaune de chrome*.

Le chromate de plomb fond à la chaleur rouge ; au rouge blanc, il perd environ 4 pour 100 d'oxygène. Il est facilement réduit par le charbon et l'hydrogène. Insoluble dans l'eau, il se dissout complétement dans la potasse caustique.

Caractères des sels de plomb. — Les sels de plomb solubles possèdent une saveur sucrée. Leurs solutions sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium.

La potasse et la soude les précipitent en blanc, et le précipité se dissout dans un grand excès de réactif.

L'ammoniaque y forme un précipité blanc, qui ne se dissout pas dans un excès de réactif.

L'acide sulfurique donne un précipité blanc dans les solutions plombiques même très-étendues.

L'acide chlorhydrique y forme un précipité blanc de chlorure, mais ce précipité ne se produit pas dans les solutions étendues.

Le chromate de potassium y forme un précipité jaune, soluble dans la potasse caustique.

Chauffé au chalumeau, sur un morceau de charbon, avec du carbonate de sodium, les sels de plomb donnent, dans la flamme réductrice, un globule de plomb métallique, qui se laisse aplatir sous le marteau, après le refroidissement.

CUIVRE



$Cu = 63,5$

Etat naturel. — Le cuivre se rencontre, à l'état natif, tantôt cristallisé en octaèdres réguliers, tantôt en amas. On le trouve en-

core à l'état d'oxyde cuivreux Cu^2O, d'oxyde cuivrique CuO, de carbonate cuivrique CO^3Cu; mais ses minerais les plus abondants et les plus exploités sont le sulfure cuivreux Cu^2S (chalkosine) et les sulfures doubles de cuivre et de fer Cu^2S,Fe^2S^3, qu'on désigne sous le nom de *pyrites cuivreuses*.

On exploite encore, sous le nom de *cuivre gris*, divers minéraux qui renferment du sulfure cuivreux, combiné à du sulfure d'antimoine et d'arsenic, et dans lesquels le cuivre peut être remplacé en partie par le fer, le zinc, l'argent, le mercure.

Traitement des minerais de cuivre. — 1° Le cuivre s'extrait aisément de l'oxyde cuivreux ou du carbonate cuivrique. On fond ces minerais avec du charbon dans des fours à cuve. Les mines de Chessy, près Lyon, renfermaient autrefois une veine, aujourd'hui presque épuisée, d'oxyde cuivreux, qu'on réduisait par ce procédé.

2° La pyrite cuivreuse, qui est souvent mélangée à du sulfure

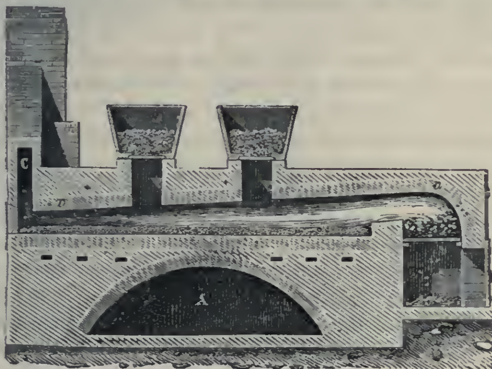


Fig. 112.

cuivreux, exige un traitement plus compliqué. Il s'agit d'en séparer le soufre et le fer. Pour cela, on commence par soumettre le minerai à un grillage incomplet. Cette opération s'exécute dans un four à réverbère (*fig.* 112). La flamme du foyer lèche la voûte surbaissée du four *vv*. L'ouverture de la cheminée est en C. Le fourneau est chargé de minerai par les auges en fer, placées à la partie supérieure.

Ce premier grillage a pour effet de chasser une partie du soufre. Les sulfures de fer et de cuivre se convertissent partiellement en

oxydes et en sulfates. Il reste un excès de sulfure. Le minerai, incomplétement grillé, est alors soumis à une fusion en présence de matières siliceuses. On y ajoute ordinairement les scories provenant du grillage de la matte (voir plus loin), et quelquefois du spath fluor, dans le but de rendre le laitier plus fusible. Cette opération s'exécute dans des fours à manche, ou même dans des fours à réverbère, disposés d'une manière particulière. En présence du sulfure de fer non attaqué, l'oxyde cuivrique, formé pendant le grillage, se convertit en sulfure de cuivre et en oxyde de fer. Celui-ci s'unit à la silice, ainsi que celui qui provient du grillage, tous deux ramenés à l'état de protoxyde par les gaz réducteurs du foyer. Il se forme ainsi du silicate ferreux, qui constitue un laitier très-fusible au-dessous duquel se rassemble un sulfure de cuivre beaucoup moins riche en sulfure de fer que la pyrite primitive : ce produit est la *matte*.

Il s'agit maintenant d'enlever le soufre qui a été laissé jusque-là comme agent de concentration. Pour cela on casse la matte et on la soumet à des grillages répétés, qui ont pour but d'oxyder une nouvelle partie du soufre et ce qui reste de fer. On fond ensuite de nouveau avec des matières siliceuses et des scories riches en oxyde de cuivre et provenant du raffinage du cuivre noir. On obtient ainsi du silicate ferreux sous forme de laitier, et une masse métallique renfermant de 90 à 94 p. 100 de cuivre encore allié à du fer, du plomb, de l'arsenic, du soufre, etc. Ce produit constitue le *cuivre noir*.

Raffinage du cuivre noir. — Cette opération s'exécute en fondant le métal impur dans un four à réverbère : l'oxygène de l'air se porte sur le cuivre pour former de l'oxyde, et celui-ci est réduit peu à peu par les métaux étrangers et par le soufre que la masse de cuivre renferme encore : ces oxydes se séparent, sous forme de scories et de crasses, qu'on enlève. Le cuivre, rassemblé dans une cavité cylindrique creusée dans le fourneau, se solidifie lorsque l'ouvrier projette de l'eau froide à la surface du métal fondu, et est enlevé sous forme de disques auxquels on donne le nom de *cuivre rosette*. Ainsi obtenu, ce cuivre est cassant, propriété qu'il doit principalement au protoxyde dont il est encore imprégné.

On le fond finalement sous une couche de charbon, en ayant soin de l'agiter avec une branche de bois vert.

On obtient ainsi le cuivre rouge ductile.

Le procédé que nous venons de décrire est usité en Angleterre.

En Suède et en Allemagne, la nature des opérations et la forme du fourneau sont sensiblement différentes. A Mansfield, en Prusse, on exploite des pyrites cuivreuses disséminées en petits cristaux dans un schiste argileux imprégné de bitume. Après une série de grillages et de fusions, on obtient un cuivre noir assez riche en argent pour que ce métal puisse être extrait avec avantage.

Pour cela on emploie la méthode dite de *liquation*. Le cuivre argentifère est fondu avec du plomb et l'alliage liquide est soumis à un refroidissement lent Le cuivre se solidifie le premier, allié à une petite quantité de plomb, tandis que le reste du plomb, retenant presque tout l'argent, demeure liquide. Un second procédé consiste à transformer l'alliage de plomb et de cuivre argentifère en disques D (*fig.* 115), et à réchauffer ceux-ci très-lentement. Dès que la température est assez élevée, le plomb coule, entraînant tout l'argent. Le cuivre reste, allié à une certaine quantité de plomb. On le raffine en le fondant dans un four à cuve, sous le vent d'une tuyère. Le plomb et le fer s'oxydent avec une partie de cuivre, et ces oxydes sont enlevés sous forme de scories. Le cuivre pur reste et est converti en *rosette*. Quant au plomb argentifère, on le soumet à la coupellation (page 384).

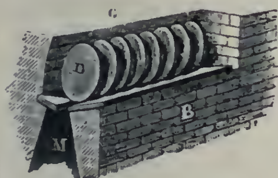


Fig 115.

On nomme *cuivre de cément* du cuivre précipité d'une solution de sulfate de cuivre par le fer métallique. Il est très-pur.

Propriétés du cuivre. — Ce métal possède une couleur rouge caractéristique, que tout le monde connaît. Frotté, il exhale une odeur particulière, désagréable. Il cristallise en cubes par fusion. Par voie galvanique, on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres réguliers. Il fond vers 1100°.

Sa densité varie entre 8,85 et 8,95. Il est très malléable, très-ductile, très-tenace.

On parvient à le volatiliser à la chaleur du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Dans l'air sec, il se maintient sans altération à la température ordinaire : mais il absorbe l'oxygène en présence de l'humidité et du gaz carbonique. Il se forme alors, à la surface du métal, des ta-

ches vertes qui constituent un hydrocarbonate de cuivre ; c'est le produit désigné communément sous le nom de *vert-de-gris.*

A une température élevée, le cuivre absorbe l'oxygène avec avidité et se convertit en oxyde cuivrique noir, si l'oxygène est en excès. Dans le cas contraire, il se forme de l'oxyde cuivreux rouge. L'oxydation est favorisée par l'état de division du métal.

Expérience. Je projette sur un têt à rôtir, médiocrement chauffé, du cuivre pulvérulent, provenant de la décomposition de l'acétate de cuivre. En approchant du métal un charbon allumé, de manière à le chauffer en un point, je vois se former là une tache noire d'oxyde, qui s'étend rapidement par suite des progrès de l'oxydation.

En présence des acides ou de l'ammoniaque, le cuivre attire l'oxygène rapidement à la température ordinaire.

Expérience. Dans un flacon bouché à l'émeri, on introduit de l'ammoniaque et de la tournure de cuivre, et l'on agite vivement. La liqueur ammoniacale se colore en bleu. Si l'on débouche ensuite le flacon sous l'eau, on voit celle-ci remonter, parce qu'il s'est fait un vide par suite de l'absorption de l'oxygène. La liqueur bleue tient en dissolution de l'oxyde de cuivre ammoniacal et de l'azotite de cuivre. (Schœnbein, Peligot.)

Cette liqueur est capable de dissoudre le coton et la charpie, qui constituent de la cellulose presque pure. (Schweizer.)

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, le cuivre se convertit en sulfate avec dégagement de gaz sulfureux. L'acide azotique, même étendu, le dissout aisément avec formation d'azotate et dégagement de bioxyde d'azote (page 157). L'acide chlorhydrique bouillant l'attaque très-lentement, avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure cuivreux (page 399).

Usages. — Le cuivre est très-employé pour la fabrication des chaudières, alambics, ustensiles de cuisine. Les feuilles de cuivre servent pour le doublage des navires, quelquefois pour la couverture des maisons. Ce métal entre dans la composition des alliages les plus importants : laiton (cuivre et zinc), bronze (cuivre et étain), maillechort (cuivre, zinc, nickel) (voyez page 251).

OXYDE CUIVREUX.



Cu^2O

On le trouve dans la nature, tantôt en masses vitreuses, tantôt sous forme de beaux octaèdres réguliers rouges.

On l'obtient ordinairement par la voie humide en faisant bouillir une dissolution d'acétate de cuivre avec du sucre : il se précipite une poudre cristalline d'un rouge vif, qui est l'oxyde cuivreux anhydre. Chauffé au contact de l'air, cet oxyde absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde cuivrique.

Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution de chlorure cuivreux, il se forme un précipité jaune qui est un hydrate cuivreux.

L'oxyde cuivreux est employé pour colorer le verre en rouge.

OXYDE CUIVRIQUE.

CuO

Deux procédés sont usités pour la préparation de ce corps important : calcination du cuivre à l'air ; calcination de l'azotate cuivrique. Le premier fournit un oxyde noir, grenu, compacte ; le second, une poudre fine d'un noir foncé.

L'oxyde cuivrique est réduit facilement par le charbon et par l'hydrogène, avec formation de gaz carbonique ou d'eau.

Il forme avec l'eau un hydrate $CuO^2H^2 = CuO,H^2O$, qui se précipite sous forme d'un magma épais, bleu clair, lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution cuivrique. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, cet hydrate se convertit en oxyde anhydre brun. Dans les laboratoires, on fait un grand usage de l'oxyde cuivrique pour l'analyse des matières organiques. On s'en sert dans l'industrie pour colorer le verre, auquel il donne une teinte verte.

SULFURES DE CUIVRE.

Ils sont au nombre de deux et correspondent aux oxydes. Le sulfure cuivreux Cu^2S se trouve dans la nature, sous forme de cristaux d'un gris d'acier, fusibles, et qui se laissent couper au couteau.

Le sulfure cuivrique CuS se forme, par voie humide, lorsqu'on précipite la solution d'un sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré. Soumis à une forte calcination, il perd du soufre et se transforme en sulfure cuivreux.

Expérience. Dans un ballon renfermant du soufre en ébullition, je laisse tomber de la limaille de cuivre. Il se manifeste une vive incandescence. due à la combinaison du cuivre avec le soufre.

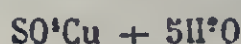
CHLORURES DE CUIVRE.

Pour préparer le *chlorure cuivreux* Cu^2Cl^2, on fait bouillir du cuivre en tournure avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant, de temps en temps, une petite quantité d'acide azotique. L'eau régale formée convertit le cuivre en chlorure cuivrique, qui est réduit par l'excès de cuivre, au sein de la liqueur bouillante. On obtient, dans ces conditions, une liqueur brune qui, par une ébullition prolongée, peut devenir presque incolore. C'est une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, qu'il est nécessaire de maintenir en excès. En ajoutant de l'eau à cette liqueur, on obtient un précipité blanc, cristallin, de chlorure cuivreux. Celui-ci est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'ammoniaque en formant une liqueur qui se maintient incolore en vase clos en présence d'un excès de cuivre, mais qui se colore en bleu à l'air en attirant l'oxygène

Expérience. J'introduis du chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique dans un tube rempli d'oxyde de carbone et placé sur la cuve à mercure. Je bouche avec le pouce l'orifice du tube, j'agite vivement et je reporte le tube sur le mercure. En débouchant, je vois celui-ci s'élancer jusqu'au sommet : l'oxyde de carbone a été absorbé par le chlorure cuivreux. La même expérience peut être faite avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

Le *chlorure cuivrique* $CuCl^2$ s'obtient en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique, ou le cuivre dans l'eau régale On obtient une solution verte qui laisse déposer, après concentration, de beaux prismes rhomboïdaux d'un vert bleuâtre, renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation.

SULFATE DE CUIVRE.



$SO^4Cu + 5H^2O$

Préparation. — 1° Ce sel est le *vitriol bleu* ou *couperose bleue* des anciens chimistes. Il est le produit de diverses opérations industrielles, telles que le grillage des minerais sulfurés de cuivre, la décomposition par le cuivre du sulfate d'argent qui résulte de l'affinage de l'or, c'est-à-dire du traitement par l'acide sulfurique des monnaies d'argent renfermant de l'or.

Le sulfate de cuivre, qui provient du grillage des minerais de cui-

vre, renferme souvent des quantités plus ou moins considérables de sulfate ferreux. Les deux sels cristallisent ensemble, sous forme de prismes clinorhombiques, renfermant 7 molécules d'eau de cristallisation. On nomme ce mélange *vitriol de Salzbourg*.

2° Au lieu de griller les pyrites cuivreuses, on peut oxyder le sulfure de cuivre produit artificiellement. Pour cela on se sert de plaques de cuivre hors d'usage, qu'on mouille et qu'on saupoudre de fleur de soufre. On les chauffe ensuite dans un four : il se forme du sulfure de cuivre, qui se change en sulfate par l'action oxydante de l'air appelé dans le four. On plonge les plaques encore chaudes dans de l'eau, qui dissout le sulfate de cuivre. On recommence la même série d'opérations avec le cuivre qui reste, jusqu'à ce qu'il soit entièrement transformé en sulfate.

3° Le procédé le plus simple pour la préparation du sulfate cuivrique consiste à chauffer des rognures de cuivre avec de l'acide sulfurique : il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du sulfate de cuivre. Dans les arts, cette opération s'exécute dans des cuves en bois doublées de plomb, et chauffées par la vapeur d'eau.

Propriétés. — Le sulfate de cuivre cristallise en parallélipipèdes, appartenant au système du prisme dissymétrique. Ces cristaux sont d'un beau bleu : ils renferment 5 molécules d'eau de cristallisation. Exposés à l'air sec, ils s'effleurissent à la surface. Chauffés à 100°, ils perdent 4 molécules d'eau , la cinquième ne se dégage qu'à 243°. Le sel anhydre est blanc. A une forte chaleur rouge, le sulfate cuivrique se décompose en oxyde cuivrique, gaz sulfureux et oxygène.

Le sulfate de cuivre se dissout dans 4 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. La solution concentrée est d'un bleu pur. Il est insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque en excès à une solution de sulfate cuivrique, on obtient une belle liqueur d'un bleu foncé, connue sous le nom d'*eau céleste*. Elle renferme un sulfate de cuivre ammoniacal $SO^4Cu + 4AzH^3 + H^2O$. Ce sel se sépare sous forme de cristaux d'un bleu foncé, si l'on ajoute de l'alcool à la solution aqueuse.

On connaît plusieurs sulfates de cuivre basiques, qui représentent des combinaisons de sulfate cuivrique et d'hydrate cuivrique. L'un d'eux s'obtient sous forme d'une poudre verte lorsqu'on fait digérer une solution de sulfate cuivrique avec de l'hydrate cuivri-

que. Les précipités bleuâtres qu'on obtient en ajoutant de la potasse, en quantité insuffisante, à une solution de sulfate cuivrique, sont des sulfates basiques.

Usages. — Le sulfate de cuivre est employé comme caustique dans le traitement des maladies des yeux. Dans les arts, il sert pour la préparation des *cendres bleues*, mélange de sulfate de chaux et d'hydrate cuivrique, que l'on obtient en décomposant le sulfate de cuivre par un lait de chaux.

On fait un grand usage du sulfate de cuivre en teinture, particulièrement pour la teinture en noir sur laine et sur soie. En agriculture, on s'en sert pour le chaulage du blé.

CARBONATES DE CUIVRE.

En mêlant à froid des solutions de carbonate de sodium et de sulfate de cuivre, on obtient un précipité vert bleuâtre, en même temps que du gaz carbonique devient libre. Ce précipité devient vert par des lavages à l'eau chaude. On le désigne sous le nom de vert minéral. On peut l'envisager comme une combinaison d'une molécule de carbonate de cuivre avec une molécule d'hydrate de cuivre,



$$CO^3Cu + CuO^2H^2$$

Une semblable combinaison existe dans la nature et constitue la *malachite*.

Ce minéral se présente en masses concrétionnées vertes. Taillé et poli, il offre des veines de nuances différentes, et est employé pour la confection de divers objets d'ornements, tels que vases, coupes, etc.

L'*azurite* ou *bleu de montagne*, qui cristallise en prismes clinorhombiques, d'un beau bleu, peut être envisagée comme une combinaison de 2 molécules de carbonate cuivrique et d'une molécule d'hydrate.



$$2CO^3Cu + CuO^2H^2$$

M. Debray a reproduit artificiellement l'azurite en laissant pendant longtemps en contact, dans des tubes scellés à la lampe, une solution d'azotate cuivrique avec du carbonate de chaux.

ALLIAGES DE CUIVRE.

Le cuivre forme plusieurs alliages très-importants. Le *laiton* est

un alliage de cuivre et de zinc, renfermant des proportions variables de ce dernier métal, ordinairement 1/3 de zinc sur 2/3 de cuivre. Le laiton renferme souvent une petite proportion d'étain et même de plomb.

Le *bronze* ou l'*airain* constitue un alliage de cuivre et d'étain. (Voy. pour la composition des principales espèces de bronze le tableau de la page 251.) Tandis que le laiton est malléable et ductile, le bronze est au contraire cassant lorsqu'il s'est refroidi lentement. Mais, chose curieuse, il devient malléable par la trempe, c'est-à-dire lorsqu'il est plongé dans l'eau froide après avoir été chauffé au rouge.

Parmi les autres alliages de cuivre, signalons encore le *maillechort* dont on fait des couverts. Il renferme 25 p. de zinc, 25 p. de nickel sur 50 p. de cuivre.

Caractères des sels cuivriques. — Ils sont bleus ou verts. Leurs solutions précipitent en brun noir par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium. Un excès de ce dernier réactif ne dissout pas le précipité.

La potasse y forme un précipité épais d'un bleu clair, insoluble dans un excès de réactif. L'ammoniaque y forme d'abord un précipité bleu clair, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque avec une riche couleur bleu de ciel.

Le ferrocyanure de potassium donne, dans les sels cuivriques, même très-étendus, un précipité brun marron.

Lorsqu'on verse une solution d'arsénite de potassium dans une solution de sulfate cuivrique, on obtient un précipité vert d'arsénite cuivrique. C'est le *vert de Scheele.*

Une lame de fer qu'on plonge dans une solution cuivrique se couvre à l'instant d'une pellicule de cuivre métallique

MERCURE

$Hg = 200$

État naturel et extraction. — Le mercure se rencontre dans la nature à l'état natif et surtout à l'état de combinaison avec le soufre. Le sulfure de mercure ou cinabre naturel constitue le principal minerai de mercure. On le trouve dans différentes localités de l'Europe et de l'Amérique, principalement à Almaden, en Espagne; a Idria, en Illyrie; à Saint-José, en Californie.

Le traitement de ce minerai est très-simple. Il consiste à griller le sulfure dans des fours particuliers et au milieu d'un courant d'air. Le soufre s'oxyde et passe à l'état de gaz sulfureux, le mercure devient libre ; il prend la forme de vapeur et est conduit, avec les gaz de la combustion, soit dans des chambres de condensation, soit dans de longues rangées d'allonges où le mercure se condense.

Voici une description sommaire des procédés que l'on suit à Almaden et à Idria.

La figure 114 représente les fours AB, employés à Almaden, avec



Fig. 114.

le foyer et la voûte chargée de minerai. La vapeur de mercure passe par *o* et se condense dans une série d'*aludels* emboîtés les uns dans les autres et disposés sur deux plans inclinés *a b*, *b c*. Le mercure condensé se réunit dans une rigole en *b*, et est recueilli dans un réservoir. Le gaz sulfureux, qui entraîne encore des vapeurs mercurielles, se rend dans une chambre de condensation C, puis descend vers le sol où il se refroidit au contact d'une cuve remplie d'eau *d*. Dans cette chambre, la condensation des vapeurs mercurielles s'achève.

La figure 115 représente les fours à plusieurs étages *aa*, *bb*, *cc*, et les chambres de condensation CC, que l'on emploie à Idria.

On peut aussi réduire le cinabre par le fer ou par la chaux.

Pour purifier le métal ainsi obtenu, on le filtre à travers des toiles de coutil ou des peaux de chamois. On le transporte ordinairement dans des bouteilles en fer forgé.

Le mercure du commerce est presque toujours allié à de petites quantités d'autres métaux, tels que le plomb, l'étain, le cuivre, le bismuth. A l'état impur, il ne présente pas une surface aussi brillante que lorsqu'il est pur; de plus, il ne coule pas aussi facilement, et ses gouttelettes s'allongent en pointe ; il fait la queue, comme on dit. Pour le purifier, on le distille, opération qui exige quelques précautions, et que l'on effectue ordinairement dans les bouteilles en fer forgé qui servent à transporter le mercure.

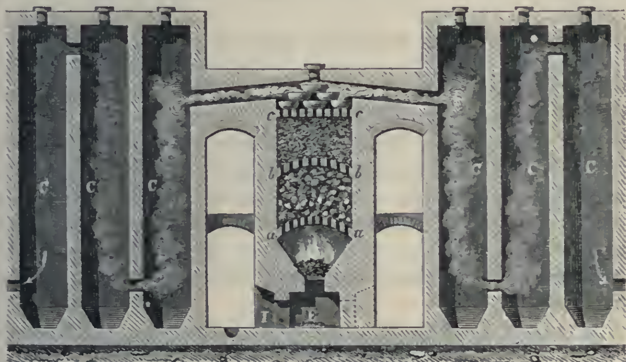


Fig. 115.

On peut aussi purifier le mercure en le faisant digérer, pendant quelques jours, avec le trentième de son poids environ d'acide azotique du commerce, étendu de son poids d'eau ; on décante ensuite la liqueur aqueuse, et on lave le mercure, d'abord à l'eau chaude, acidulée d'acide azotique, puis à l'eau pure, et on le fait sécher.

Dans cette opération, l'acide azotique enlève les métaux étrangers, plus oxydables que le mercure, et qui déplacent ce métal de sa solution dans l'acide azotique.

Propriétés du mercure. — Il est liquide et se solidifie à — 40°. Le mercure solidifié à cette basse température est malléable et présente une densité de 14,4. La densité du mercure liquide est égale à 13,595. Il bout à 350° du thermomètre à air. Sa vapeur est incolore et possède une densité de 6,976.

Il est inaltérable au contact de l'air, à la température ordinaire.

A 300°, il absorbe l'oxygène lentement et se convertit en une poudre rouge, que les anciens nommaient *précipité per se*, et qui est l'oxyde mercurique.

Le mercure se combine avec le chlore, le brome et l'iode, à la température ordinaire. Il s'unit au soufre à une douce chaleur.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas. L'acide azotique étendu le dissout à froid, en formant de l'azotate mercureux. A chaud, le mercure se dissout dans l'acide azotique, en formant de l'azotate mercurique, avec dégagement de vapeurs rouges.

OXYDES DE MERCURE.

On en connaît deux, un oxyde mercureux Hg^2O, et un oxyde mercurique HgO.

Pour préparer le premier, on fait digérer du calomel ou chlorure mercureux avec de la potasse caustique ; on obtient une poudre noire. Ce corps est très-instable. Par l'action de la lumière ou par une température supérieure à 100°, il se dédouble en oxyde mercurique et en mercure.

L'oxyde mercurique HgO s'obtient par voie sèche ou par voie humide.

Le premier procédé consiste à décomposer l'azotate mercurique par la chaleur. On place le sel dans une fiole qu'on chauffe graduellement au bain de sable, jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs rouges ait cessé.

L'oxyde ainsi préparé est une poudre rouge orangé, grenue, cristalline.

Par voie humide, on prépare l'oxyde mercurique en décomposant par la potasse une solution de chlorure mercurique. On obtient un précipité jaune, qui est de l'oxyde mercurique anhydre.

Lorsqu'on le chauffe, l'oxyde mercurique prend d'abord une couleur rouge foncé, et se décompose, si la température s'élève au-dessus de 400°, en oxygène et en mercure.

L'oxyde mercurique cède son oxygène à une foule de corps tels que le charbon, le soufre, le phosphore, qu'il oxyde avec énergie. Chauffé avec le soufre, il produit une explosion. Dans ces réactions, l'oxyde jaune, très-divisé, est attaqué plus facilement que l'oxyde rouge.

SULFURE MERCURIQUE.



HgS

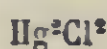
Ce corps est le cinabre, qu'on trouve dans la nature, le plus souvent sous forme de masses compactes, quelquefois en prismes hexagonaux ou en rhomboèdres rouges, transparents. On fabrique le cinabre en combinant directement le soufre avec le mercure. Cette combinaison s'accomplit lorsqu'on triture les deux corps ensemble, à froid, dans le rapport de 100 parties de mercure et de 18 parties de soufre. On obtient ainsi une masse noire, qu'on sublime dans des vases de fonte.

Le cinabre, préparé par sublimation, se présente sous forme de masses d'un rouge foncé, à texture fibreuse et cristalline. Sa densité est égale à 8,124. A une température élevée, il se volatilise sans fondre. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme bleue, et donne du gaz sulfureux et du mercure métallique. L'hydrogène, le charbon et la plupart des métaux le décomposent. L'acide sulfurique bouillant le décompose avec formation de gaz sulfureux et de sulfate. L'acide azotique l'attaque à peine, même à la température de l'ébullition.

On nomme *vermillon* un sulfure de mercure, très-divisé et présentant une riche coloration écarlate. Pour l'obtenir, on triture, pendant quelques heures, dans un mortier, 300 parties de mercure, 114 parties de fleur de soufre, et l'on ajoute au sulfure noir, ainsi formé, 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. On maintient ce mélange à une température de 45° environ, en le triturant avec un pilon. Dès que le précipité a atteint une belle nuance écarlate, on le lave rapidement à l'eau chaude et on le sèche.

Le vermillon est employé en peinture et pour colorer la cire à cacheter.

CHLORURE MERCUREUX OU CALOMEL.



Hg^2Cl^2

On fait un grand usage du chlorure mercureux en médecine sous le nom de *calomel* ou de *mercure doux*

Préparation. — On chauffe dans de grands matras de verre, au bain de sable, un mélange intime de sulfate mercureux et de

chlorure de sodium. Le chlorure mercureux, qui est volatil, se sublime. Il prend naissance par double décomposition.



$$SO^4Hg^2 + 2NaCl = Hg^2Cl^2 + SO^4Na^2$$

On l'obtient ainsi en masses compactes et cristallines. Lorsqu'on chauffe fortement du calomel et qu'on dirige sa vapeur dans un grand récipient en grès, elle se condense, au milieu d'une grande masse d'air, en une poudre impalpable, qui est le *calomel à la vapeur*. On se sert de préférence de ce produit pour l'usage médical.

On peut aussi préparer le calomel par voie humide, en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou une solution de chlorure de sodium à une solution d'azotate mercureux. On obtient un précipité blanc, caillebotté, qu'on lave et qu'on fait sécher.

Propriétés. — Préparé par la voie sèche, le calomel se présente en masses denses, fibreuses, cristallines, légèrement translucides, présentant d'un côté une surface lisse et de l'autre des aspérités formées par les pointements des cristaux. Exposé à la lumière, il devient jaune et même gris à la longue, en se décomposant partiellement. Sa densité est égale à 7,17. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 8,35. Il fond et se volatilise à la même température. Lentement sublimé, il cristallise en prismes à base carrée.

Le calomel est insoluble dans l'eau.

Expérience. J'ajoute à du calomel une solution d'iodure de potassium : par l'agitation, la poudre blanche se convertit en une poudre verte d'iodure mercureux.

En versant un excès d'iodure de potassium, je vois la poudre verte disparaître à son tour et faire place à un précipité gris qui est du mercure métallique. L'iodure mercureux d'abord formé s'est dédoublé en iodure mercurique qui s'est dissous dans l'iodure de potassium et en mercure.

Une réaction analogue s'accomplit, à chaud, sous l'influence des chlorures alcalins. Le chlorure mercureux se dédouble en chlorure mercurique qui se dissout et en mercure qui reste.

CHLORURE MERCURIQUE OU SUBLIMÉ CORROSIF.



$HgCl^2$

Préparation. — On l'obtient par double décomposition, en chauffant au bain de sable un mélange de sulfate mercurique et de

chlorure de sodium. Le chlorure mercurique se *sublime* à la voûte des matras, qui sont enterrés dans le sable jusqu'au col.



$$SO^4Hg + 2NaCl = SO^4Na^2 + HgCl^2$$

A la fin de l'opération, on donne un coup de feu, de manière à agglomérer, par un commencement de fusion, le sublimé qui recouvre la voûte des matras.

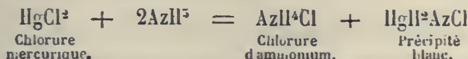
Un autre procédé de préparation consiste à faire arriver un courant de chlore dans du mercure chauffé. La combinaison s'effectue avec dégagement de lumière.

Propriétés. — Le chlorure mercurique préparé par la voie sèche se présente sous forme de masses blanches, compactes, cristallines, friables, d'une densité égale à 6,5. Il possède une saveur âcre, styptique, très-désagréable. C'est un poison très-énergique. Il fond à environ 265° et bout vers 295°. La densité de sa vapeur est égale à 9,42. Par voie de sublimation, on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres à base rectangle.

Le sublimé corrosif est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Par le refroidissement d'une solution aqueuse, saturée à chaud, il se dépose en longs prismes qui appartiennent au type du prisme orthorhombique. Ces cristaux sont anhydres.

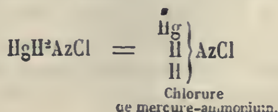
La solution aqueuse du sublimé corrosif donne, avec une solution d'albumine du blanc d'œuf, un précipité blanc, combinaison de chlorure mercurique et d'albumine.

Lorsqu'on ajoute un léger excès d'ammoniaque à une solution de sublimé corrosif, il se forme un précipité blanc. La composition de ce corps, qu'on désigne quelquefois sous le nom de *précipité blanc* est exprimée par la formule HgH^2AzCl.



$$\underset{\text{Chlorure mercurique.}}{HgCl^2} + 2AzH^3 = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} + \underset{\text{Précipité blanc.}}{HgH^2AzCl}$$

On peut l'envisager comme le chlorure de mercure-ammonium, c'est-à-dire comme le chlorure d'un ammonium dans lequel 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le métal diatomique mercure.



$$HgH^2AzCl = \underset{\text{Chlorure de mercure-ammonium.}}{\left.\begin{matrix}\overset{\bullet}{Hg}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}AzCl}$$

Le sublimé corrosif forme avec les chlorures alcalins et avec le chlorure d'ammonium des combinaisons doubles cristallisables. Le chlorure double de mercure et d'ammonium $HgCl^2 + 2\,AzH^4Cl + H^2O$ est employé en médecine et connu depuis longtemps sous le nom de *sel Alembroth*, sel de *science* ou de *sagesse.*

IODURE MERCUREUX.



Hg^2I^2

On prépare ordinairement ce corps en combinant directement le mercure avec l'iode. On prend 100 parties de mercure pour 63,5 parties d'iode, on ajoute une petite quantité d'alcool, et l'on triture jusqu'à ce que le tout soit converti en une poudre verte. Après avoir lavé cette poudre l'alcool bouillant, on la fait sécher. C'est l'iodure mercureux.

On peut aussi préparer cet iodure par double décomposition, en précipitant une solution d'azotate mercureux par l'iodure de potassium, ou en faisant réagir ce dernier corps sur le calomel (p. 407). L'iodure mercureux est un composé peu stable. La lumière le décompose, la chaleur le dédouble en mercure et en iodure mercurique. Le même dédoublement est effectué par l'action de l'iodure de potassium et des chlorures alcalins.

IODURE MERCURIQUE.



HgI^2

Pour préparer ce corps, on verse une solution de 100 parties d'iodure de potassium dans une solution de 80 parties de sublimé corrosif. Il se forme un beau précipité rouge écarlate qui est l'iodure mercurique.

Il est nécessaire de faire réagir les deux corps dans le rapport qui vient d'être indiqué : un excès d'iodure de potassium dissoudrait l'iodure mercurique d'abord précipité.

L'iodure mercurique est presque insoluble dans l'eau. Il est légèrement soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer par le refroidissement en petits cristaux rouges.

Expérience. Je chauffe, dans une petite cornue de verre, de l'iodure de mercure; il fond en un liquide jaune foncé qui se prend par le refroidissement en une masse jaune. A une température plus élevée, ce liquide entre en ébullition et la vapeur se condense en

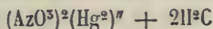
un liquide foncé qui se prend en une masse jaune par le refroidissement; en même temps, il se sublime des cristaux jaunes qui sont des prismes orthorhombiques. Si on les frotte avec une baguette de verre, à l'instant on les voit rougir, d'abord au point de contact, puis dans la masse tout entière.

Ces deux états de l'iodure mercurique constituent un des exemples les plus curieux de dimorphisme.

L'iodure mercurique forme avec l'iodure de potassium une combinaison soluble dans l'eau. La solution de cet *iodomercurate de potassium* n'est pas précipitée par la potasse. La liqueur, rendue alcaline par la potasse, est un réactif très-sensible de l'ammoniaque (*réactif de Nessler*) avec laquelle il donne un précipité ou un trouble brun plus ou moins intense, suivant la quantité d'ammoniaque en présence.

AZOTATES DE MERCURE

On obtient un azotate mercureux neutre,



$$(AzO^3)^2(Hg^2)'' + 2H^2O$$

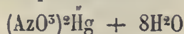
en faisant agir à froid un excès d'acide azotique étendu sur du mercure métallique. Au bout de quelque temps, il se forme dans la liqueur des prismes courts incolores, qui constituent le sel neutre. Celui-ci se dissout aisément dans l'eau chargée d'acide azotique.

Lorsqu'on attaque le mercure avec un excès d'acide azotique bouillant et qu'on évapore la solution, il s'en sépare de volumineux cristaux qui constituent un azotate mercurique basique.



$$(AzO^3)^2\overset{''}{Hg},HgO + 2H^2O$$

Le liquide sirupeux, du sein duquel les cristaux se sont déposés, renferme l'azotate mercurique neutre.



$$(AzO^3)^2\overset{''}{Hg} + 8H^2O$$

Ce sel se dépose en grandes tables rhomboïdales incolores de la solution sirupeuse refroidie à — 15°.

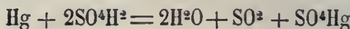
Une grande quantité d'eau froide le dédouble en acide azotique qui se dissout, et en un sel basique $(AzO^3)^2Hg,2HgO + H^2O$, formant une poudre jaune qui constitue le *turbith nitreux* des anciennes pharmacopées.

SULFATES DE MERCURE.

On connaît un sulfate mercureux $SO^4(Hg^2)''$ et un sulfate mercurique $SO^4\overset{''}{Hg}$.

On obtient le premier en chauffant une partie de mercure avec une partie d'acide sulfurique et en arrêtant l'opération lorsque les deux tiers du mercure sont convertis en une poudre blanche cristalline. Le sulfate mercureux est peu soluble dans l'eau froide.

On prépare le sulfate mercurique en chauffant, au bain de sable, 1 partie de mercure avec 1 partie 1/2 d'acide sulfurique jusqu'à dessiccation complète.



$$Hg + 2SO^4H^2 = 2H^2O + SO^2 + SO^4Hg$$

Il est bon d'ajouter une petite quantité d'acide azotique avant de dessécher la matière.

Le sulfate mercurique est une poudre blanche anhydre. Il se décompose au rouge en mercure métallique, gaz sulfureux et oxygène. Le charbon le réduit facilement en mercure métallique, en même temps qu'il se dégage volumes égaux de gaz carbonique et sulfureux.

Le sulfate mercurique est peu soluble dans l'eau. Une grande quantité d'eau froide le convertit en un sel basique jaune, $SO^4Hg, 2HgO$, connu sous le nom de *turbith minéral*.

Caractères des sels mercureux. — Leurs solutions sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré, en noir par la potasse et l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique y forme un précipité blanc que l'ammoniaque noircit. L'iodure de potassium y forme un précipité vert d'iodure mercureux, qu'un excès d'iodure de potassium convertit en iodure mercurique qui se dissout et en mercure métallique gris.

Caractères des sels mercuriques. — Les solutions des sels mercuriques sont précipitées en noir par un excès d'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium.

La potasse y forme un précipité jaune, insoluble dans un excès.

L'ammoniaque donne un précipité blanc dans la solution du sublimé corrosif.

L'acide chlorhydrique ne précipite pas les sels mercuriques.

Le fer, le zinc, le cuivre précipitent le mercure des solutions mercureuses ou mercuriques. Une lame de cuivre s'y couvre d'un enduit gris, qui blanchit et devient brillant par le frottement.

Chauffé avec de la chaux dans un tube, tous les composés de mercure donnent du mercure métallique qui se sublime en globules, faciles à reconnaitre à la loupe et qu'on peut caractériser par l'addition d'un fragment d'iode, dont la vapeur transforme les globules métalliques en iodure mercurique jaune ou rouge.

ARGENT

$Ag = 108$

État naturel. — Ce métal se rencontre à l'état natif, et à l'état de combinaison dans une foule de minéraux.

Parmi ces combinaisons, nous citerons : le sulfure (argyrose), les sulfo-antimoniures et les sulfo-arséniures, l'antimoniure, le chlorure, le bromure, l'iodure, le séléniure, le tellurure, enfin l'amalgame d'argent.

L'argent se trouve en petite quantité dans une foule de galènes et de pyrites cuivreuses.

Traitement des minerais d'argent. — Pour extraire l'argent des galènes, on commence par traiter celles-ci pour plomb (p. 383). Le plomb argentifère (plomb d'œuvre) ainsi obtenu est ensuite soumis à la coupellation (p. 384).

Les minerais d'argent exempts de plomb sont traités par une méthode particulière dite d'*amalgamation*, puisqu'elle repose sur l'emploi du mercure métallique qui dissout l'argent : il se forme un amalgame d'argent qu'on décompose par la chaleur.

On emploie plusieurs procédés pour la chloruration et l'almagamation de l'argent. L'un est usité à Freiberg en Saxe, l'autre en Amérique.

Procédé d'amalgamation de Freiberg. Le minerai de Freiberg, assez pauvre aujourd'hui, ne renferme que deux à trois milliémes d'argent, à l'état de sulfure, disséminé dans des pyrites mêlées de pyrites cuivreuses. Le minerai pulvérisé est mêlé avec 1/10 de son poids de sel marin et grillé dans un four à réverbère. Les sulfures sont oxydés avec dégagement de gaz sulfureux et formation de sulfates. Ces derniers réagissant sur le chlorure de sodium, il se

forme du sulfate de sodium et des chlorures métalliques : tout l'argent se trouve ainsi converti en chlorure. Le produit du grillage est réduit en poudre, lavé et introduit avec de l'eau et du fer (*fig.* 116), dans des tonnes dites d'amalgamation, qui sont mises en mouvement par une roue hydraulique. Quand le mélange est bien homogène, on ajoute du mercure : celui-ci dissout l'argent mis en liberté par l'action du fer sur le chlorure d'argent ; il s'empare aussi d'une petite quantité de cuivre formé par la réduction du chlorure cuivreux. Les tonneaux ayant tourné pendant un certain nombre d'heures, on recueille l'amalgame et on l'introduit dans des poches en coutil que l'on comprime et au travers desquelles passe

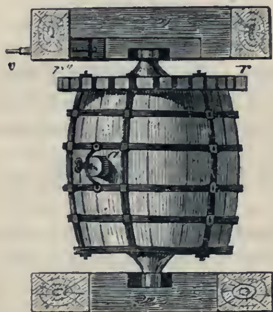


Fig. 116.

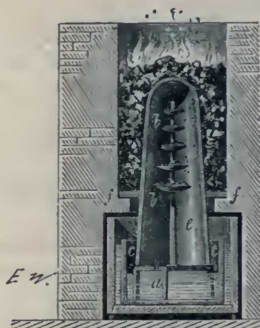


Fig. 117

l'excès de mercure, allié à une très-petite quantité de métaux étrangers, tandis qu'un amalgame pâteux d'argent et de cuivre reste dans les poches. On place cet amalgame sur des coupes de fer *bb*, enfilées dans une tige de fer qui surmonte un trépied *a* (*fig.* 117). Ce dernier est placé dans une cuvette en fonte remplie d'eau. Le tout est recouvert d'une cloche en fonte qui plonge dans la cuvette, et dont la partie supérieure est entourée de charbons : le mercure se volatilise et va se condenser dans l'eau froide, il reste sur les coupes un alliage d'argent et de cuivre qui renferme environ 28 p. 100 de ce dernier métal, ainsi que de petites quantités de plomb, d'antimoine, etc. On le purifie, soit par coupellation, soit par affinage.

La coupellation consiste à fondre l'argent impur avec du plomb, opération que nous avons décrite à la page 384. L'affinage s'exécute en fondant l'argent dans une calotte hémisphérique en fonte, revêtue intérieurement d'une couche épaisse de marne et de cendres de bois. C'est une coupelle poreuse, où se trouve placé le métal fondu, et qui absorbe les oxydes formés par l'action de l'air sur le plomb et le cuivre alliés à l'argent. Celui-ci finit par rester pur dans la coupelle.

Procédé d'amalgamation américain. Le minerai d'argent que l'on exploite au Mexique consiste en sulfo-arséniure et sulfo-antimoniure d'argent, mêlé à du chlorure et à de l'argent natif, le tout disséminé dans de la silice, du carbonate calcaire et de l'oxyde ferrique. Ce minerai finement pulvérisé est mêlé avec 2 à pour 100 de sel marin et disposé dans une aire circulaire, pavée de dalles. Le mélange ayant été piétiné pendant quelques heures par des mules, et rendu ainsi homogène, est additionné d'environ 1 pour 100 de *magistral.* On nomme ainsi de la pyrite cuivreuse grillée à l'air et renfermant du sulfate de cuivre. Ce sel, réagissant sur le chlorure de sodium, forme du sulfate de sodium et du chlorure cuivrique, lequel décompose le sulfure d'argent, avec formation de chlorure d'argent et de sulfure de cuivre. On ajoute alors du mercure qui réduit le chlorure d'argent : il se forme du chlorure de mercure et de l'argent métallique. La masse étant continuellement piétinée, le mercure est mis en contact avec l'argent disséminé et l'amalgame ainsi formé finit par se solidifier au bout d'une quinzaine de jours. On fait alors une seconde, puis une troisième addition de mercure, jusqu'à ce qu'on ait employé 7 à 8 parties de ce métal pour 1 partie d'argent à extraire. L'opération étant terminée au bout de quelques mois, on lave à grande eau pour entraîner les parties terreuses et salines. L'amalgame reste. Pour en retirer l'argent, on le soumet à l'action de la chaleur.

Propriétés de l'argent. — L'argent est le plus blanc et le plus brillant de tous les métaux usuels. Après l'or, c'est aussi le plus malléable et le plus ductile (voir p. 245). Sa densité est = 10,5.

Il fond vers 1000°. Fondu, il possède la singulière propriété de dissoudre l'oxygène, dont il absorbe environ 22 fois son volume. En se solidifiant, il le laisse dégager de nouveau. A la très-haute température du chalumeau oxhydrique, il se volatise.

L'argent est inaltérable à l'air.

Il absorbe l'ozone pour se convertir en bioxyde Ag^2O^2. Il se combine aussi directement avec l'eau oxygénée pour former des hydrates argenteux et argentique. (Weltzien.)

Il décompose l'acide iodhydrique en solution concentrée avec dégagement d'hydrogène et avec formation d'iodure d'argent. (Deville.)

L'acide chlorhydrique ne l'attaque que superficiellement. L'acide sulfhydrique le noircit en formant une couche de sulfure d'argent. Son vrai dissolvant est l'acide azotique, qui l'attaque à froid, et donne de l'azotate d'argent, en même temps qu'il se dégage des vapeurs rouges.

Les alcalis sont sans action sur l'argent. Aussi se sert-on de vases d'argent pour fondre la potasse ou pour en évaporer les solutions.

OXYDE D'ARGENT.



Parmi les oxydes d'argent, nous ne décrirons que le protoxyde, qui se précipite à l'état anhydre, lorsqu'on ajoute de la potasse exempte de chlorure à une solution d'azotate d'argent.

C'est un dépôt floconneux brun olive, qui forme une poudre brune, après dessiccation.

L'oxyde d'argent se décompose très-facilement par la chaleur en argent et en oxygène. Il est réduit par l'hydrogène, au-dessous de 100°. Récemment précipité, il est un peu soluble dans l'eau. C'est une base énergique qui neutralise parfaitement les acides et qui déplace l'oxyde de cuivre de ses sels.

Lorsqu'on fait digérer l'oxyde d'argent avec l'ammoniaque, on le convertit en une poudre noire, très-explosive, qui est connue sous le nom d'*argent fulminant*. Sa composition n'est pas encore bien connue.

SULFURE D'ARGENT.



A l'oxyde argentique correspond le sulfure Ag^2S, qu'on trouve dans la nature, cristallisé en octaèdres réguliers, ordinairement modifiés par des facettes. Il est mou et se laisse rayer par l'ongle. L'argent et le soufre se combinent d'ailleurs aisément par voie de fusion.

CHLORURE D'ARGENT.


$AgCl$

Les minéralogistes le désignaient autrefois sous le nom d'argent corné. On le trouve quelquefois cristallisé en cubes ou en octaèdres. Il se forme directement lorsqu'on chauffe l'argent dans un courant de gaz chlore. On le prépare par double décomposition en versant de l'acide chlorhydrique ou une solution de chlorure de sodium dans une solution d'azotate d'argent. On obtient ainsi un précipité blanc, caillebotté, qui prend une teinte violacée lorsqu'il est exposé à l'action de la lumière. Ce changement de couleur est dû à une décomposition partielle.

Le chlorure d'argent fond vers 260°. Il se prend par le refroidissement en une masse cornée, grise, qui se laisse couper au couteau.

Expérience. Qu'on dépose du chlorure d'argent récemment précipité et encore humide sur une lame de zinc : au bout de quelques instants, on verra apparaître une teinte grise sur les bords du chlorure d'argent. Bientôt la masse tout entière de ce corps est convertie en une poudre gris foncé, qui est de l'argent très-divisé. Il s'est formé du chlorure de zinc.

Cette réaction s'accomplit plus rapidement encore lorsqu'on humecte avec de l'acide chlorhydrique étendu le chlorure d'argent déposé sur la lame de zinc. La réduction s'effectue, dans ce cas, par l'hydrogène naissant produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc.

Lorsqu'on fond le chlorure d'argent avec les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins, il est réduit en argent métallique : il se dégage de l'oxygène, et il se forme un chlorure alcalin.

Le chlorure d'argent récemment précipité se dissout facilement dans une solution d'ammoniaque. Sec, il absorbe abondamment le gaz ammoniac. Faraday a employé ce composé pour préparer l'ammoniaque liquide (p. 143).

Il se dissout aussi dans la solution des hyposulfites alcalins.

IODURE D'ARGENT.


AgI

On l'obtient sous forme d'un précipité jaune en ajoutant une solution d'iodure de potassium à une solution d'azotate d'argent. Il

noircit à la lumière. Il est très-peu soluble dans l'ammoniaque, ce qui le distingue du chlorure d'argent.

AZOTATE D'ARGENT.



AzO^3Ag

Pour préparer ce sel, on dissout l'argent dans l'acide azotique. Si le métal est pur, on obtient une solution incolore qui laisse déposer, après concentration et refroidissement, de larges lames incolores qui sont de l'azotate d'argent anhydre. En employant de l'argent monnayé, on obtient une solution bleue renfermant, indépendamment de l'azotate d'argent, de l'azotate de cuivre. Pour enlever ce dernier, il suffit d'évaporer la liqueur à siccité, et de chauffer le résidu de manière à le maintenir en fusion pendant quelque temps. L'azotate de cuivre est décomposé, l'azotate d'argent résiste et reste mélangé avec de l'oxyde cuivrique, dont on le débarrasse en le dissolvant dans l'eau.

L'azotate d'argent fondu constitue la *pierre infernale*.

Ce sel se dissout dans son poids d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. La solution est neutre. Exposée au contact de l'air, elle noircit, comme font d'ailleurs les cristaux et le sel fondu, par suite d'une réduction partielle, due à l'action des matières organiques suspendues dans l'air.

Elle noircit de même la peau par l'effet d'une action du même genre.

L'hydrogène réduit lentement la solution d'azotate d'argent, avec dépôt d'argent métallique. (Beketoff.)

Caractères des sels d'argent. — Les solutions des sels d'argent sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium.

La potasse y forme un précipité vert olive d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque ne les précipite pas.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles y forment un précipité, blanc de chlorure, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique froid ou bouillant.

L'iodure de potassium y forme un précipité jaune, à peu près insoluble dans l'ammoniaque.

Argenture. — On nomme ainsi l'opération qui consiste à re-

couvrir d'une couche d'argent, plus ou moins épaisse, les métaux usuels ou le verre.

L'argenture des métaux s'effectue, comme la dorure (page 423), soit par voie d'amalgamation, soit par voie galvanique. Dans ce dernier cas, on fait usage d'une solution de cyanure double d'argent et de potassium. C'est ce procédé qui est le plus généralement usité.

L'argenture des glaces, ou du verre en général, est produite par la réduction des sels d'argent sous l'influence de l'aldéhyde, du glucose, de l'acide tartrique.

Voici l'une des recettes employées, c'est celle de Liebig : on prépare une solution de 10 grammes d'azotate d'argent qu'on sursature par l'ammoniaque et qu'on rend fortement alcaline par la soude. Le volume de la liqueur est de 1450^{cc}. D'autre part, on dissout 1 p. de sucre de lait dans 10 p. d'eau. Pour argenter le verre, on mélange cette dernière solution avec son volume de la première et l'on plonge dans le mélange la glace à argenter, préalablement lavée à l'alcool. La réduction du sel d'argent commence immédiatement et se termine à froid.

L'expérience se fait facilement dans un ballon de verre.

Essais d'argent. — On nomme ainsi les méthodes qui servent à l'analyse des alliages d'argent et de cuivre qui forment les monnaies, les médailles et les objets d'argenterie ou de bijouterie. Ces essais peuvent se faire par la voie sèche ou par la voie humide.

L'*essai par la voie sèche* consiste dans l'opération qu'on nomme *coupellation* (*fig.* 118). Pour l'exécuter, on fond dans une coupelle en poudre d'os chauffée au rouge dans le moufle d'un fourneau à réverbère, une certaine quantité de plomb métallique, puis on dépose sur le métal fondu une quantité pesée de l'alliage d'argent et de cuivre qu'on a soin d'envelopper dans un petit morceau de papier. Cet argent se dissout dans le plomb fondu et l'on obtient ainsi un alliage ternaire qui est exposé, au rouge, à l'action de l'air. Dans ces conditions, le plomb et le cuivre s'oxydent ; l'oxyde de plomb fond et la litharge fondue, qui doit être en grand excès par rapport à l'oxyde de cuivre, dissout celui-ci et est absorbée avec lui par la coupelle poreuse. Le phénomène de l'éclair (page 385) indique la fin de l'opération.

L'*essai par voie humide*, indiqué par Gay-Lussac, consiste à ajouter à la dissolution azotique d'un poids donné d'argent allié à du cuivre, une solution titrée de chlorure de sodium, c'est-à-dire une solu-

tion renfermant, dans 1 litre, un poids exactement connu de ce sel. On ajoute cette solution avec précaution, jusqu'à ce qu'elle ne détermine plus de précipité de chlorure d'argent, et l'on calcule la quantité d'argent par le *volume* de la solution titrée qu'il a fallu y ajouter pour précipiter complétement l'argent à l'état de chlorure. Comme ce dernier se dépose facilement au sein d'une liqueur qu'on a eu soin d'agiter, il est facile de saisir le terme de l'opération, c'est-à-dire le moment précis où tout l'argent est précipité et où il convient d'arrêter l'addition de la liqueur titrée.

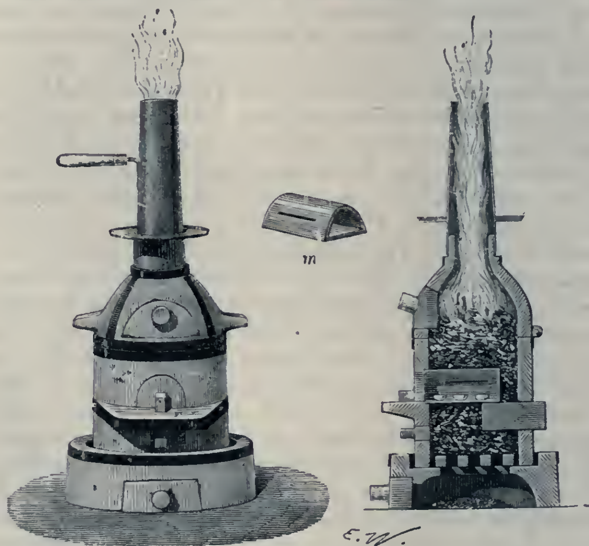


Fig. 118.

Procédé. Pour précipiter l'argent, on se sert de deux liqueurs titrées, c'est-à-dire renfermant des quantités connues de chlorure de sodium, savoir : 1° une liqueur *normale* qui contient, par décilitre, 0gr,5417 de chlorure de sodium, quantité suffisante pour précipiter 1 gramme d'argent ; 2° une liqueur *décime*, qui contient la même quantité de chlorure de sodium par litre, de telle sorte que 1cc de cette liqueur précipite 1 milligramme d'argent. Pour prendre le titre d'un alliage d'argent, d'une monnaie par exemple, on en pèse une

quantité telle qu'elle renfermerait 1 gramme d'argent si l'on se plaçait un peu au-dessous de la limite extrême de la tolérance. Admettons qu'on ait affaire à un alliage à 900 millièmes avec une tolérance de 2 millièmes. L'alliage devra être rejeté s'il ne renferme que 897 millièmes d'argent.

On suppose donc qu'il en soit ainsi et l'on pèse une quantité d'alliage qui renfermerait 1 gramme d'argent pur, d'après cette supposition, c'est-à-dire $1^{gr},1148$. On dissout cet alliage dans l'acide azotique, et l'on ajoute à la solution 1 décilitre de la liqueur normale Tout l'argent ne doit pas être précipité, car le titre doit être supérieur à 897. On le reconnaît en ajoutant à la liqueur clarifiée un ou plusieurs centimètres cubes de la liqueur décime jusqu'à ce que le liquide cesse de se troubler. Chaque centimètre cube ajouté correspondant à 1 milligramme d'argent, on ajoutera au gramme d'argent d'abord précipité autant de milligrammes qu'on aura ajouté de centimètres cubes de liqueur décime, le dernier ne comptant que pour un-demi milligramme. Connaissant la quantité d'argent pur contenue dans $1^{gr},1148$ d'alliage analysé, le titre de ce dernier sera établi par un simple calcul de proportion.

OR

Au = 197

État naturel. — L'or est un des métaux les plus anciennement connus. On le rencontre le plus souvent à l'état natif, soit dans des filons ou des veines, soit dans des sables. Il se présente, d'ordinaire, sous forme de paillettes ou de grains arrondis, qui sont disséminés dans des sables d'alluvion ou dans des roches dont la désagrégation produit ces sables. Tout le monde sait que certaines rivières charrient de l'or.

Quelquefois, on rencontre l'or à l'état de combinaison avec l'argent, le plomb, le cuivre, le tellure.

Extraction. — On extrait l'or des sables aurifères à l'aide de lavages qui entraînent les parties plus légères que l'or. Ces lavages s'exécutent, soit dans des sébiles de bois, soit sur des tables inclinées. L'or tombe au fond des sébiles ou s'arrête sur les tables. Lorsqu'il est en parcelles trop ténues pour pouvoir être séparées mécaniquement du sable qui reste encore en petite quantité, on agite le

tout avec du mercure : l'or se dissout. L'amalgame ainsi obtenu est comprimé dans une peau de chamois, qui laisse passer l'excès de mercure. Le résidu solide étant soumis à la distillation, il reste de l'or.

Pour extraire l'or des roches quartzeuses aurifères, on broie celles-ci de manière à les réduire en poudre, et on les soumet ensuite à des lavages.

On emploie quelquefois le mercure pour extraire l'or des roches pulvérisées. Voici un procédé qui est appliqué depuis quelques an-

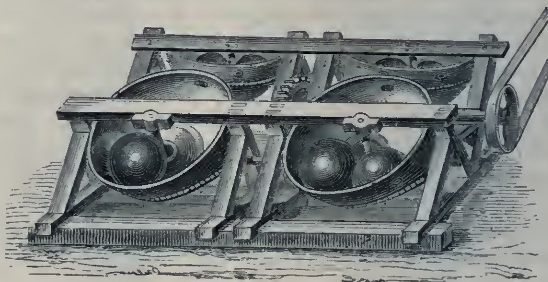


Fig 119.

nées en Californie et en Australie. La roche concassée est introduite avec du mercure, de l'eau et deux boulets de fonte dans des bassins auxquels on communique un mouvement de rotation (*fig.* 119). Elle est bientôt réduite par le choc des boulets en une poudre impalpable qui reste en suspension dans l'eau, et est entraînée avec elle par des ouvertures supérieures, tandis que l'or s'amalgame avec le mercure.

L'or natif, aussi bien que celui qu'on extrait de divers minerais, est presque toujours allié à de l'argent. On sépare les deux métaux par la voie humide, en attaquant l'alliage, soit par l'acide azotique, soit par l'acide sulfurique. Il se forme de l'azotate ou du sulfate d'argent soluble dans l'eau chaude. L'or reste à l'état pulvérulent. Il est à remarquer que l'alliage d'or et d'argent doit être riche en argent pour que ce traitement, qu'on nomme *affinage*, puisse être appliqué. Aussi est-il souvent nécessaire d'augmenter la proportion d'argent en fondant l'alliage avec ce métal.

Un alliage d'or et d'argent riche en or peut aussi être attaqué par l'eau régale. Les deux métaux se convertissent en chlorures. Celui

d'argent est insoluble ; celui d'or se dissout. Lorsqu'on ajoute du sulfate ferreux à la solution jaune du chlorure d'or, on obtient un précipité d'or métallique, le chlore du chlorure s'étant porté sur une portion du fer du sulfate ferreux, qui s'est ainsi transformé en sel ferrique.

Propriétés de l'or. — L'or pur est d'un beau jaune. En feuilles minces, il est translucide et laisse passer une lumière verte. Sa densité est égale à 19,5. C'est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. Il est assez mou.

Il fond à 1200° et se volatilise à une température plus élevée, en donnant une vapeur verte.

Il est inaltérable à l'air, à toutes les températures. Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, phosphorique ne l'attaquent ni à chaud ni à froid. L'eau régale le dissout.

Expérience. J'introduis dans un tube bouché quelques feuilles d'or battu et j'y ajoute de l'acide chlorhydrique. Je chauffe. L'or résiste et conserve son éclat.

Dans un second tube, je fais bouillir des feuilles d'or avec de l'acide azotique pur. Le métal n'est point attaqué. Mais en mêlant les deux liquides, je vois l'or se dissoudre à l'instant avec dégagement de vapeurs rouges. Il s'est formé du chlorure d'or qui colore la liqueur en jaune.

OXYDES D'OR.

On connaît deux composés d'or et d'oxygène, savoir : un protoxyde Au^2O et un peroxyde Au^2O^3. Ce dernier peut former des combinaisons avec les bases. Lorsqu'on ajoute de la magnésie à une solution de chlorure aurique, on obtient un précipité jaune insoluble, qui est un aurate magnésique. Décomposé par l'acide azotique étendu, il laisse un hydrate aurique. Cet hydrate est jaune. Il perd son eau facilement et se convertit en une poudre d'un brun noir qui est l'oxyde aurique anhydre. Ce dernier est très-peu stable. Il se décompose à la lumière, et facilement par l'action de la chaleur, à 250° environ.

CHLORURES D'OR.

On obtient un *chlorure aureux* AuCl, sous forme d'une poudre insoluble jaune, en chauffant le chlorure aurique à 250°.

Le *perchlorure d'or* ou *chlorure aurique* $AuCl^3$ s'obtient par dissolution du métal dans l'eau régale. Après concentration, la liqueur se prend en une masse cristalline rouge foncé, déliquescente.

La solution de chlorure aurique est d'un jaune brun lorsqu'elle est concentrée, d'un jaune pur lorsqu'elle est étendue. Elle est décomposée par la lumière. Elle colore la peau en violet. Elle est réduite par un grand nombre de corps. Le phosphore, les acides hypophosphoreux, phosphoreux, sulfureux en précipitent de l'or métallique. Il en est de même de la plupart des métaux, qui s'emparent du chlore et mettent l'or en liberté. En ajoutant une solution de sulfate ferreux à une solution de chlorure aurique, on obtient immédiatement un précipité brun d'or métallique (p. 421).

Le chlorure aurique se dissout dans l'éther qui l'enlève à la solution aqueuse, lorsqu'on agite ces deux liqueurs.

Expérience. A un mélange de chlorure stanneux et de chlorure stannique en solution, j'ajoute une solution de chlorure aurique : il se forme un précipité floconneux d'une nuance pourpre plus ou moins pure, suivant la concentration des liqueurs et les proportions du mélange; c'est le *pourpre de Cassius*, composé fréquemment employé dans la peinture sur verre et sur porcelaine. Il renferme de l'étain, de l'or, de l'oxygène et de l'hydrogène. Sa constitution n'est pas bien connue.

Le chlorure aurique forme des combinaisons cristallines avec les chlorures alcalins. En évaporant, jusqu'à pellicule, un mélange de chlorure d'or et de chlorure de sodium, on obtient par le refroidissement des cristaux jaunes qui renferment $NaCl, AuCl^3 + 2H^2O$.

Dorure. — Plusieurs procédés sont en usage pour dorer les métaux, tels que l'argent et le cuivre, c'est-à-dire, pour les recouvrir d'une couche mince et adhérente d'or. On peut dorer ces objets au mercure, au trempé, ou par voie galvanique.

Dorure au mercure. L'or s'allie facilement au mercure. On se sert de cet amalgame pour la dorure des objets en cuivre ou en argent. Après avoir chauffé les pièces pour détruire les matières grasses, on les plonge dans l'acide sulfurique étendu pour les décaper, puis on les lave et on les sèche avec de la sciure de bois. On les frotte ensuite avec une brosse en fils de laiton trempée dans de l'azotate mercureux, puis avec une brosse imprégnée d'un amalgame de 1 partie d'or et de 8 parties de mercure. Cela fait, on chauffe les pièces, pour volatiliser le mercure, opération dangereuse pour la

santé des ouvriers et qui doit être faite dans des fours offrant un bon tirage. Les pièces ainsi dorées sont ternes : elles prennent de l'éclat par des lavages et des brossages convenables.

Dorure au trempé. Elle consiste à recouvrir les objets en cuivre d'une couche d'or en les trempant dans une solution bouillante de carbonate et de phosphate de sodium additionnée de chlorure d'or.

Dorure galvanique. Les objets en cuivre, préalablement chauffés puis décapés à l'aide de l'acide sulfurique étendu, sont plongés pendant quelques instants dans de l'acide azotique faible, opération qui porte le nom de *dérochage*, puis essuyés. Après avoir subi cette préparation, ils sont mis en communication avec le pôle négatif d'une pile et plongés dans un bain formé de 1 partie de cyanure d'or, 10 parties de cyanure de potassium et 100 parties d'eau. Dans le même bain plonge le pôle positif, formé par une lame d'or. Quand le courant passe, la pièce se recouvre d'une couche uniforme et adhérente d'or. A mesure que le métal se précipite de la solution, il est remplacé par une quantité équivalente de celui qui forme le pôle positif et qui se dissout. Le bain conserve ainsi une composition constante. Le même procédé est applicable à l'argenture galvanique.

Essai des alliages d'or. — Il se fait par coupellation. On commence par fondre l'alliage avec de l'argent, de telle sorte qu'il y ait une quantité d'argent au moins triple de celle de l'or (*inquartation*). Cet alliage est soumis à la coupellation, opération qui n'offre aucune difficulté, car le bon or riche en argent ne roche pas. On passe le bouton au laminoir, puis on le recuit et on le contourne en cornet. Celui-ci est introduit dans un matras d'essayeur et chauffé avec de l'acide azotique à 22° Baumé. Après quelques minutes d'ébullition, la plus grande partie de l'argent s'est dissoute. On décante alors et on remplace la liqueur par un acide plus concentré. Tout l'argent se dissout, l'or reste sous forme d'un cornet assez peu cohérent. Après l'avoir lavé, on le chauffe au rouge, dans un creuset, pour lui donner de la cohérence, puis on le pèse.

PLATINE

Pt = 197,5

État naturel et traitement des minerais de platine. — Le platine se rencontre dans la nature à l'état natif, le plus sou-

vent dans des sables d'alluvion. Ses principaux gisements sont situés dans les monts Ourals, au Brésil et dans la Nouvelle-Grenade. Les minerais de platine, extraits des sables par des lavages, renferment, indépendamment de 75 à 86 p. 100 de ce métal, divers autres métaux tels que l'iridium, le palladium, le rhodium, l'osmium, le ruthénium, l'or, le fer, le cuivre ; un alliage, l'osmiure d'iridium, et divers minéraux tels que le fer titané, le fer chromé, les pyrites, etc. Pour en retirer le platine, on le débarrasse, par des lavages, du sable, et on le traite par l'eau régale étendue, qui enlève l'or, le fer et le cuivre ; puis on la chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré en ajoutant peu à peu de l'acide azotique. L'eau régale formée dissout le platine et quelques-uns des métaux qui l'accompagnent, et laisse l'osmiure d'iridium. La solution, préalablement neutralisée par le carbonate sodique, est traitée par une solution de cyanure de mercure : il se précipite du cyanure de palladium. La liqueur filtrée étant additionnée d'une solution de chlorure d'ammonium, il se forme un abondant précipité jaune cristallin, chlorure double d'ammonium et de platine, auquel est mélangée ordinairement une petite quantité de chlorure double d'ammonium et d'iridium. Calciné au rouge sombre, ce précipité laisse un résidu gris terne, poreux ; c'est l'*éponge de platine.* Elle renferme une petite quantité d'iridium.

Pour donner de la cohérence à l'éponge de platine et la convertir en un métal malléable et ductile, on opère comme il suit : on réduit en poussière l'éponge de platine dans des mortiers en bois, où on la triture avec de l'eau, de manière à la transformer en une pâte d'une homogénéité parfaite. On introduit cette pâte dans un cylindre en laiton ou en fer, légèrement conique, et on la comprime d'abord avec un piston en bois, puis avec un piston en acier. On achève la compression en soumettant à la presse la masse déjà cohérente; ensuite on la chauffe au rouge blanc et on la forge sous le marteau, comme on fait pour le fer.

Dans ces derniers temps, MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont proposé d'extraire le platine par la simple fusion du minerai. Ils ont effectué cette fusion dans une excavation lenticulaire, pratiquée dans deux grands morceaux de chaux vive superposée. Dans ce fourneau, on dirige un courant de gaz de l'éclairage, dont la combustion est alimentée par l'oxygène.

Propriétés du platine. — Le platine est doué d'un éclat blanc grisâtre. Il ne fond qu'aux plus hautes températures qu'on puisse

produire. La densité du métal fondu est égale à 21,1 ; celle du métal forgé est de 21,5. Chauffé au rouge blanc, il se ramollit et se laisse forger et souder comme le fer.

Il résulte des expériences de MM. H. Deville et Troost qu'un tube de platine chauffé au rouge laisse passer l'hydrogène à travers ses pores.

Le platine possède la propriété curieuse de condenser les gaz à sa surface, et cette propriété est la cause de certains phénomènes chimiques qu'on a attribués au simple contact du métal.

Expérience. Dans une petite éprouvette remplie de gaz tonnant, j'introduis un morceau d'éponge de platine : les gaz oxygène et hydrogène se combinent à l'instant même avec explosion.

La propriété dont il s'agit est très-développée dans le *noir de platine.* Sous cette forme, le métal présente un degré de division extrême. Pour préparer le noir de platine, on réduit une solution de tétrachlorure de platine par le zinc. On peut aussi faire bouillir le bichlorure de platine avec de la potasse caustique et introduire, par petites portions, dans la liqueur agitée sans cesse, de l'alcool ou de l'eau sucrée. Le platine se précipite sous forme d'une poudre noire.

Le platine est inaltérable à l'air. Il n'est pas attaqué par les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, même bouillants. Il se dissout dans l'eau régale. Les alcalis l'attaquent à une haute température au contact de l'air. Il en est de même des azotates alcalins.

On connaît deux oxydes de platine, un protoxyde PtO et un bioxyde PtO^2.

CHLORURES DE PLATINE.

Ce sont les composés les plus importants du platine. Il y en a deux, un dichlorure $PtCl^2$ et un tétrachlorure $PtCl^4$.

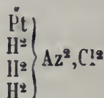
Le dichlorure de platine s'obtient en chauffant avec précaution du tétrachlorure à une température de 200°. Il se dégage du chlore. Après le refroidissement, le résidu est épuisé par l'eau bouillante; il laisse une poudre d'un vert olive qui constitue le dichlorure. Ce corps est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution chlorhydrique de dichlorure de platine, il se sépare au bout

de quelque temps une poudre cristalline verte qu'on nomme le *sel vert de Magnus*. Ce corps est formé de



$$PtCl^2 + 2AzH^3$$

On peut l'envisager comme le dichlorure de platoso-diammonium



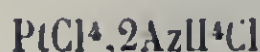
$$\left.\begin{matrix}\dot{P}t \\ H^2 \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2, Cl^2$$

Il dérive de deux molécules de chlorure d'ammonium $Az^2H^8Cl^2$ par la substitution d'un atome de platine diatomique à 2 atomes d'hydrogène.

Le tétrachlorure de platine ou **chlorure platinique** se forme lorsqu'on dissout le platine dans l'eau régale. On obtient une solution d'un rouge brun qui laisse déposer, après concentration et refroidissement, des aiguilles d'un rouge brun. C'est du chlorure platinique hydraté. Ces cristaux perdent leur eau lorsqu'on les chauffe et se convertissent en une masse d'un rouge brun foncé qui constitue le chlorure anhydre $PtCl^4$. Exposé à l'air, ce corps en attire l'humidité. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

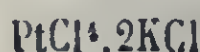
Expérience. Dans une solution de chlorure platinique, je verse une solution de chlorure d'ammonium ; il se forme immédiatement un précipité jaune cristallin, qui est un chlorure double de platine et d'ammonium.

Ce corps est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer sous forme d'octaèdres réguliers, microscopiques. Il est presque insoluble dans l'alcool. Il renferme



$$PtCl^4, 2AzH^4Cl$$

En ajoutant une solution de chlorure de platine à une solution d'un sel de potassium, on obtient de même, si la liqueur n'est pas trop étendue, un précipité jaune cristallin de chlorure double de platine et de potassium



$$PtCl^4, 2KCl$$

CHIMIE ORGANIQUE

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LA CONSTITUTION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

La chimie organique comprend l'histoire des composés du carbone. Les plus simples sont les gaz oxyde de carbone et carbonique que nous avons déjà étudiés. Ils ne renferment l'un et l'autre qu'un seul atome de carbone. Le gaz inflammable qui se dégage de la vase des marais est dans le même cas. Il renferme un atome de carbone uni à quatre atomes d'hydrogène.

Le gaz hydrogène bicarboné ou éthylène (page 230) renferme deux atomes de carbone et quatre atomes d'hydrogène. On connait un grand nombre d'autres composés qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, et qu'on désigne sous le nom d'*hydrogènes carbonés* ou *carbures d'hydrogène*. Les atomes de carbone s'y accumulent, en quelque sorte, avec les atomes d'hydrogène. Souvent d'autres éléments viennent se joindre aux précédents pour former des molécules plus ou moins complexes. Les atomes de carbone en forment comme la charpente. Ce qui donne un cachet particulier aux combinaisons du carbone, c'est précisément cette faculté que possèdent les atomes de ce corps simple de s'accumuler dans une seule et même molécule, de se souder, en quelque sorte, les uns aux autres. Nous allons entrer dans quelques développements de nature à faire comprendre le *mode de génération* et la *structure* des molécules organiques.

Composés organiques les plus simples. Leur composi-

tion prouve que le carbone est un élément quadrivalent. — Considérons le plus simple des carbures d'hydrogène : le gaz des marais.

Lorsqu'on soumet ce gaz à l'action du chlore, on parvient à lui enlever un ou plusieurs atomes d'hydrogène qui, se portant sur le chlore, se dégagent à l'état de gaz chlorhydrique. On observe alors ce fait curieux, d'abord signalé par M. Dumas, que chaque atome d'hydrogène qui est enlevé est remplacé par un atome de chlore. Cette *substitution* donne lieu à une série de corps chlorés qui offrent les rapports de composition les plus simples avec le gaz des marais. Celui-ci ne renferme que du carbone et de l'hydrogène. Les corps chlorés qui en dérivent par substitution forment avec lui la série suivante :

CH^4 gaz des marais.
CH^3Cl gaz des marais monochloré (chlorure de méthyle).
CH^2Cl^2 gaz des marais bichloré.
$CHCl^3$ gaz des marais trichloré (chloroforme).
CCl^4 tétrachlorure de carbone.

Dans tous ces composés, un seul atome de carbone est uni à quatre éléments univalents ou monoatomiques. On sait que les atomes de chlore et d'hydrogène ont la même valeur, quant à leur puissance de combinaison. Une seule atomicité ou valence réside dans chacun d'eux : ils sont univalents. Dans les composés précédents, la somme des atomes d'hydrogène et de chlore est invariablement égale à quatre, et ce nombre ne saurait être dépassé. Mais deux éléments univalents peuvent être remplacés par un élément bivalent. Un atome de carbone qui s'unit à quatre atomes d'hydrogène ou de chlore peut aussi s'unir à deux atomes d'oxygène pour former le gaz carbonique,



$$C\overset{''}{O}^2$$

et ce composé est *saturé* comme les précédents, car un atome d'oxygène équivaut, quant à sa valeur de combinaison, à deux atomes d'hydrogène ou de chlore. Dans l'oxydede carbone $C\overset{''}{O}$, les affinités du carbone ne sont point satisfaites ; aussi ce gaz peut-il s'unir directement à un atome d'oxygène pour former le gaz carbonique, ou à deux atomes de chlore pour former le gaz chloroxycarbonique,



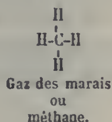
$$C\overset{''}{O}Cl^2.$$

Un atome d'azote est uni dans l'ammoniaque à trois atomes d'hy-

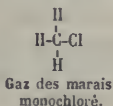
drogène : il est trivalent ; il peut donc aussi se substituer à trois atomes d'hydrogène. On connait un corps qui, sous le rapport de la composition, représente du gaz des marais dans lequel un atome d'azote tiendrait la place de trois atomes d'hydrogène. C'est ce poison redoutable qu'on désigne sous le nom d'acide prussique ou cyanhydrique et dont la composition est représentée par la formule



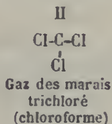
Dans tous les composés que nous venons de mentionner, un seul atome de carbone est invariablement uni à un nombre d'éléments dont les valences réunies atteignent toujours quatre et ne dépassent jamais ce nombre. On est en droit d'en conclure que le *carbone y joue le rôle d'un élément tétratomique* ou *quadrivalent*. Ce fait important, d'abord mis en lumière par M. Kekulé, peut être exprimé d'une manière saisissante si nous représentons les composés précédents par des formules atomiques développées, c'est-à-dire disposées de manière à indiquer les rapports réciproques des atomes et leur saturation mutuelle. Dans ces formules, une valence échangée contre une autre est représentée par un simple trait d'union, deux valences par deux traits d'union superposés, etc.



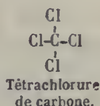
Gaz des marais ou méthane.



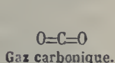
Gaz des marais monochloré.



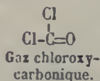
Gaz des marais trichloré (chloroforme)



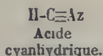
Tétrachlorure de carbone.



Gaz carbonique.



Gaz chloroxycarbonique.



Acide cyanhydrique.

Il existe un liquide éthéré très volatil qui représente du gaz des marais monoiodé, c'est-à-dire du gaz des marais dans lequel un atome d'hydrogène serait représenté par un atome d'iode. C'est le corps qu'on nomme iodure de méthyle, CH^3I.

Expérience. — Chauffons ce corps pendant longtemps dans un tube scellé avec une solution d'hydrate de potassium ; il se formera peu à peu de l'iodure de potassium et la lessive contiendra un liquide volatil spiritueux qu'il sera facile de séparer par distillation, car il bout à 56°. C'est le même corps qui constitue le liquide

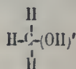
le plus volatil parmi tous ceux qui se forment par la distillation du bois : on le nomme esprit de bois.

La réaction qui lui a donné naissance est bien simple. L'iode de l'iodure de méthyle s'est porté sur le potassium. Mais l'iode étant enlevé au composé CH^3I, le carbone n'est plus uni qu'à 3 atomes d'hydrogène : il n'est plus saturé. Il s'empare donc de l'oxygène et de l'hydrogène qui étaient unis au potassium dans la potasse caustique :



$$CH^3I + KOH = CH^3.OH + KI.$$

Remarquez que l'atome d'oxygène ne se porte point tout seul sur le groupe CH^3 qu'on nomme méthyle. Il est accompagné d'un atome d'hydrogène, avec lequel il est uni dans le nouveau composé, l'hydrate de méthyle. Cet oxygène, avons-nous dit, remplace l'iode de l'iodure de méthyle, mais comme il est en possession de deux valences et que le carbone déjà uni à H^3 n'en peut plus saturer qu'une seule, on voit que, prenant la place de l'iode, cet atome d'oxygène n'échange avec le carbone qu'une seule de ses valences, et que l'autre, restée disponible en quelque sorte, demeure saturée par l'atome d'hydrogène. Celui-ci est donc entraîné dans la combinaison et est uni, non pas au carbone, mais à l'oxygène. En réalité, les choses se passent comme si un atome d'iode était remplacé par le groupe *oxhydryle* (OH), qui est univalent. D'après cela, les rapports entre les atomes sont représentés dans l'hydrate de méthyle par la formule suivante :



Si nous comparons les trois corps CH^3Cl, CH^3I, $CH^3(OH)$ sous le rapport de leur composition, nous constatons qu'ils renferment un élément commun, savoir le groupe CH^3, qui y est uni soit à du chlore, soit à de l'iode, soit à de l'oxhydryle OH. L'expérience nous a appris, en outre, que l'iodure de méthyle peut être transformé en hydrate. Le groupe méthyle offre donc une certaine stabilité et peut passer d'une combinaison dans une autre. C'est ce qu'on exprime en disant qu'il joue le rôle de *radical*.

Expérience. Chauffons ce même iodure de méthyle avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Parmi les produits formés, nous pouvons découvrir l'iodhydrate d'une base qui représente de l'ammo-

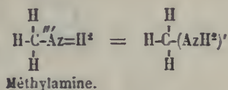
niaque dont un atome d'hydrogène aura été remplacé par le groupe méthyle. La potasse met cette base en liberté. Celle-ci constitue, à la température et à la pression ordinaires, un gaz très soluble dans l'eau, et doué d'une odeur ammoniacale très vive. C'est la méthylamine. La réaction qui lui donne naissance est la suivante : l'iode s'empare d'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque et est remplacé ensuite par le groupe AzH^2 :



$$CH^3I \;+\; AzH^3 \;=\; AzH^2(CH^3),HI$$

Iodhydrate de méthylamine.

Dans la méthylamine, la quatrième valence de l'atome de carbone est donc saturée par de l'azote; mais comme cet élément est trivalent, il entraîne dans la combinaison deux atomes d'hydrogène, qui saturent les deux valences demeurées libres. On peut donc dire que la quatrième valence du carbone est saturée dans la méthylamine par le groupe AzH^2. C'est ce qui est exprimé par les formules suivantes :

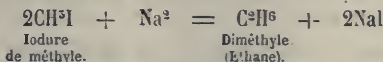


$$\text{H-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-}\overset{'''}{\text{Az}}\text{=H}^2 \;=\; \text{H-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-(AzH}^2)'$$

Méthylamine.

Génération des carbures d'hydrogène à plusieurs atomes de carbone. — Les composés précédents ne renferment qu'un atome de carbone. En partant d'un de ces composés, nous pouvons créer des molécules organiques plus complexes, c'est-à-dire renfermant plusieurs atomes de carbone.

Expérience.— Chauffons l'iodure de méthyle avec du sodium dans des tubes scellés à la lampe. Il se formera de l'iodure de sodium, et un gaz carburé se trouvera accumulé sous une forte pression dans les tubes. Ce gaz s'échappera si nous donnons un trait de chalumeau sur la pointe effilée des tubes. C'est le diméthyle. La réaction suivante lui a donné naissance :



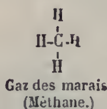
$$2CH^3I \;+\; Na^2 \;=\; C^2H^6 \;+\; 2NaI$$

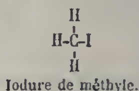
Iodure de méthyle. — Diméthyle (Ethane).

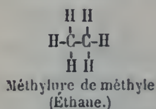
Deux molécules d'iodure de méthyle sont donc entrées en réaction, et le carbone de ces deux molécules se trouve tout entier dans le gaz carburé $C^2H^6{=}(CH^3)^2$ qui résulte de la réaction.

En perdant leur iode, les deux groupes méthyliques se sont donc

unis. L'un des atomes de carbone a attiré l'autre, échangeant avec lui la quatrième valence devenue libre par suite de la soustraction de l'iode. L'iode de l'une des molécules d'iodure de méthyle a donc été remplacé par le carbone de l'autre qui s'est fixé sur le groupe CH^3 par une seule de ses valences, et a entraîné dans la combinaison les trois atomes d'hydrogène qui saturaient les trois autres valences. Ce point de vue est exprimé par les formules suivantes :


Gaz des marais (Méthane.)


Iodure de méthyle.


Méthylure de méthyle (Éthane.)

Le mode de génération de ce nouvel hydrogène carboné, qui renferme deux atomes de carbone, est très digne d'intérêt. Il résulte de la substitution d'un groupe méthylique à un atome d'hydrogène dans le méthane. Un atome de carbone accompagné de trois atomes d'hydrogène s'est fixé sur un autre atome de carbone dont il complète les valences. Par cet échange de valences chacun des atomes de carbone n'en garde que trois qui sont satisfaites par trois atomes d'hydrogène. Les deux groupes méthyliques, $CH^3 + CH^3 = C^2H^6$, sont donc unis *par le carbone*. Dans l'hydrate de méthyle, le groupe OH (oxhydryle) est retenu au groupe CH^3 par l'affinité du carbone pour l'oxygène. Dans la méthylamine, le groupe AzH^2 est rivé au groupe CH^3 par l'affinité de l'azote pour le carbone. Dans le méthylure de méthyle, c'est du carbone qui est uni à du carbone. C'est ce que nous exprimions plus haut, en disant que les atomes de ce corps simple possèdent une grande tendance à se souder les uns aux autres, de manière à s'accumuler dans une seule et même molécule.

C'est dans cette curieuse propriété qu'il faut chercher la raison d'être de ces combinaisons innombrables, plus ou moins riches en atomes de carbone, qui constituent le domaine immense de la chimie organique.

Mais il importe de faire connaître, par de nouveaux exemples, ce mode de génération des composés organiques.

Le méthylure de méthyle, ou diméthyle C^2H^6, que nous avons engendré en faisant réagir le sodium sur l'iodure de méthyle, est aussi nommé hydrure d'éthyle. On peut le représenter par la formule $C^2H^5.H$. Si l'on y remplace un atome d'hydrogène par un atome de

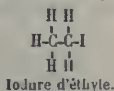
chlore, on obtient le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl. L'iodure d'éthyle C^2H^5I représente de l'hydrure d'éthyle dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par un atome d'iode.

Expériences. — Chauffons avec du sodium un mélange d'iodure méthyle et d'iodure d'éthyle.

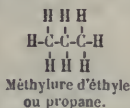
Nous trouverons, parmi les produits de la réaction, un gaz carboné C^3H^8 qui est le méthylure d'éthyle et qui résulte de la combinaison du méthyle CH^3 avec le groupe éthyle C^2H^5.

Il représente de l'iodure d'éthyle dont l'atome d'iode a été remplacé par un groupe méthyle, le carbone de ce groupe s'étant fixé par une valence sur un des atomes de carbone du groupe C^2H^5.

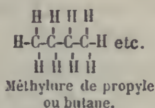
De même, en chauffant avec du sodium un mélange d'iodure de propyle C^3H^7I et d'iodure de méthyle, nous pouvons ajouter au groupe propyle C^3H^7, un nouvel atome de carbone escorté de ses trois atomes d'hydrogène :



Iodure d'éthyle.

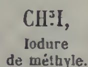


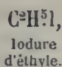
Méthylure d'éthyle ou propane.

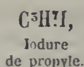


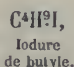
Méthylure de propyle ou butane.

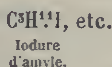
Et rien n'empêche de continuer ces additions de carbone à des carbures d'hydrogène incomplets, c'est-à-dire aux restes hydrocarbonés résultant de la soustraction de l'iode aux iodures saturés dont voici les noms et les formules :



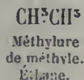


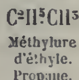


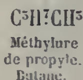


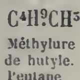


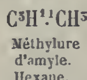
On formera ainsi successivement les carbures d'hydrogène :











Donc tous les atomes de carbone, unis entre eux, forment, en quelque sorte, une chaîne continue, et les atomes d'hydrogène sont groupés tout autour comme des satellites.

Corps homologues. — Les carbures d'hydrogène dont nous venons d'étudier le mode de génération, présentent entre eux des rapports de composition extrêmement simples. Ils forment une série dont chaque terme diffère du précédent par CH^2 en plus. Ces

rapports vont apparaître clairement, si nous remplaçons les formules précédentes par les formules brutes :

CH^4 gaz des marais ou méthane.
C^2H^6 hydrure d'éthyle ou éthane.
C^3H^8 hydrure de propyle ou propane.
C^4H^{10} hydrure de butyle ou butane.
C^5H^{12} hydrure d'amyle ou pentane, etc.

Ce groupe de carbures d'hydrogène constitue ce qu'on nomme la série homologue du gaz des marais.

On connaît beaucoup d'autres séries dont les termes présentent entre eux les mêmes rapports de composition. Et les corps qui en font partie peuvent présenter la composition la plus diverse. Tantôt ils ne renferment que du carbone et de l'hydrogène. D'autres fois l'oxygène ou l'azote s'ajoutent à ces éléments : ils sont unis au carbone par une ou plusieurs de leurs affinités, ainsi que nous l'avons établi plus haut.

Si, dans un corps organique quelconque, on parvient à remplacer un atome d'hydrogène uni au carbone par un groupe méthylique CH^3, on obtient l'*homologue supérieur* de ce corps, c'est-à-dire le corps qui en diffère par CH^2 en plus. On constate une grande ressemblance de propriétés physiques et chimiques entre de tels homologues.

Nous indiquerons plus loin quelques-unes de ces séries homologues.

Principes immédiats et espèces chimiques. — Les quatre corps simples, carbone, hydrogène, oxygène, azote, sont les éléments les plus ordinaires des combinaisons organiques. Celles que la nature a répandues dans les *organes* des plantes et des animaux, et que M. Chevreul a nommées *principes immédiats*, n'en renferment pas d'autres, à la réserve du soufre qui existe dans quelques-unes. Mais on a réussi à introduire artificiellement, dans les composés organiques, presque tous les autres corps simples, le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium et un très grand nombre de métaux.

En s'unissant aux atomes de carbone, de diverses manières et en diverses proportions, tous ces corps simples donnent naissance à une foule innombrable de combinaisons, dont chacune offre une composition fixe et des propriétés définies. Ces corps constituent autant d'*espèces chimiques* distinctes. Soumis à l'action des réactifs,

ils peuvent tous se modifier de mille manières, se transformer les uns dans les autres. Tantôt leur composition se simplifie, un ou plusieurs atomes de carbone étant en quelque sorte arrachés à la chaîne. Tantôt elle se complique par l'addition de nouveaux atomes de carbone.

Tous ces corps renferment du carbone et se distinguent les uns des autres :

1° Par le nombre des atomes de carbone qui entrent dans leur molécule;

2° Par la nature et le nombre des autres atomes unis au charbon;

3° Par l'arrangement de tous ces atomes dans la molécule.

On acquiert les données relatives à la composition atomique des corps organiques, par l'analyse élémentaire et par la détermination du poids de la molécule.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

Elle a pour but de déterminer la nature et les proportions des éléments que renferme un corps organique donné. Nous ne pouvons donner ici qu'une description très-sommaire des procédés qu'elle met en usage, nous bornant à ceux qui ont pour objet le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Ce sont là, en effet, avec l'oxygène, les éléments les plus ordinaires des combinaisons organiques.

Dans une substance renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, les deux premiers éléments se dosent directement dans la même opération, l'oxygène par différence. Lorsqu'un corps renferme, indépendamment des éléments précédents, de l'azote, le dosage de celui-ci fait l'objet d'une opération spéciale.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. — Pour déterminer la proportion de carbone et d'hydrogène que contiennent 100 parties d'une substance organique donnée, on convertit le carbone en acide carbonique qu'on recueille et qu'on pèse, et l'hydrogène en eau qu'on condense et qu'on pèse. Ces opérations s'exécutent d'après les procédés indiqués par Liebig.

A cet effet, la matière organique, préalablement séchée avec soin, est brûlée avec un excès d'oxyde de cuivre. Cette opération s'exécute dans un tube à combustion, en verre de Bohême, ou en verre vert ordinaire qu'on a soin de recouvrir d'une bande de

clinquant enroulée en spirale, pour l'empêcher de se déformer et de se boursoufler par l'action de la chaleur. On introduit dans ce tube de l'oxyde de cuivre bien sec, puis un mélange intime de la matière organique avec un grand excès de cet oxyde, puis de l'oxyde de cuivre pur.

On place ensuite le tube sur une grille à combustion et on le met en communication : 1° avec un tube en U, *g* (*fig.* 120), contenant, dans la première branche, des fragments de chlorure de calcium et dans la seconde, de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique; 2° avec un tube à cinq boules *h*, dit tube de Liebig, renfermant de la potasse caustique, et suivi d'un petit tube en U, *i*, qui contient, dans la première branche, de la pierre ponce imprégnée de potasse caustique et, dans la seconde, des fragments de potasse caustique. Ces différents appareils ont été pesés avec soin. Quand les choses sont ainsi disposées, on chauffe lentement le tube à combustion en commençant par la partie antérieure et en reculant peu à peu l'écran de manière à porter au rouge toutes les parties du tube successivement. L'eau formée par la combustion est recueillie en *j* dans le premier tube en U, l'acide carbonique est condensé dans le tube à potasse. L'opération terminée, on casse la pointe effilée du tube à combustion et on met celui-ci en communication, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec un gazomètre rempli d'oxygène. On fait ensuite passer un excès de ce dernier gaz dans le tube à combustion, de manière à en chasser entièrement le gaz carbonique et la vapeur d'eau qui le remplissent, à la fin de la combustion. Il ne reste plus ensuite qu'à peser le tube à eau et les tubes à acide carbonique. L'augmentation de poids qu'ils ont éprouvée indique d'un côté la quantité d'eau, de l'autre la quantité d'acide carbonique produites par la combustion de la matière organique. Mais la composition de l'eau et de l'acide carbonique étant connue, il est facile de déduire, du poids de ces deux corps, les poids d'hydrogène et de carbone que renfermait la matière analysée et, par conséquent, la proportion de carbone et d'hydrogène que renferment 100 parties de cette matière.

La figure 120 représente une opération touchant à sa fin : le tube à combustion placé dans un fourneau à gaz B et communiquant, à droite avec les tubes *g*, *h*, *i*, destinés à recevoir les produits de la combustion, à gauche avec deux grands tubes en U, remplis, le premier de pierre ponce imprégnée de potasse, le

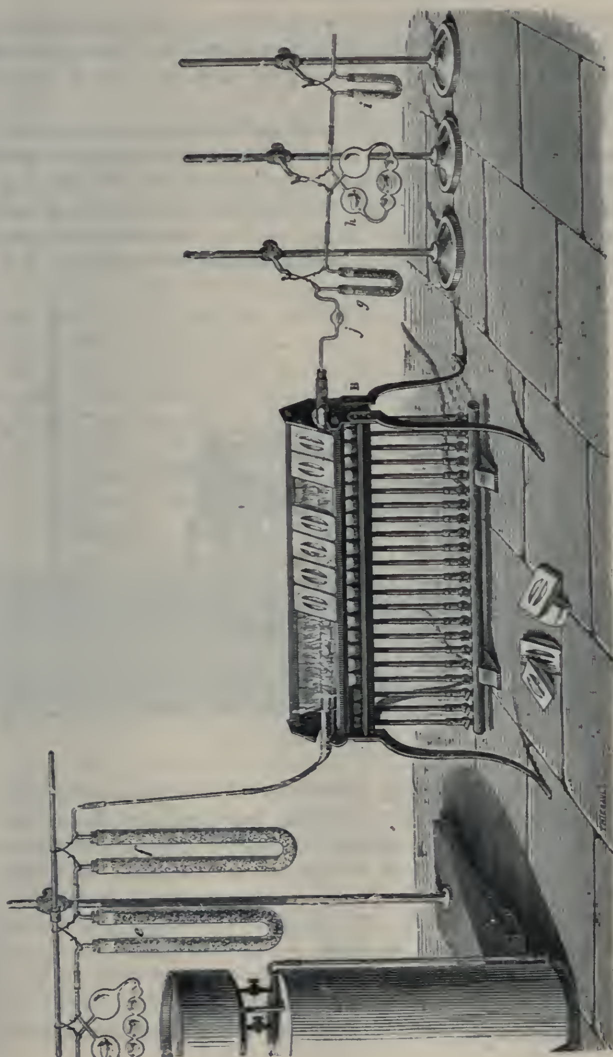


Fig. 120.

second de ponce sulfurique. C'est par ces tubes qu'on fait passer, à la fin de l'opération, l'oxygène d'un gazomètre, dans le but de chasser les dernières portions de gaz carbonique et de vapeur d'eau.

Dosage de l'azote. — On le fait par deux procédés. Le premier consiste à brûler un poids donné de la matière organique azotée avec un excès d'oxyde de cuivre. Le carbone de cette matière se convertit en gaz carbonique, l'hydrogène se convertit en eau, l'azote se dégage. On reçoit les gaz azote et carbonique dans une éprouvette renversée sur la cuve à mercure et renfermant de la

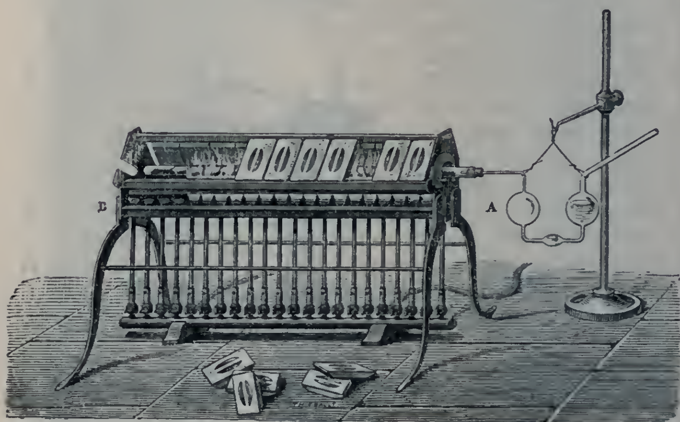


Fig. 120.

potasse caustique. Le gaz carbonique est absorbé, l'azote reste. A la fin de la combustion on chasse, par un courant de gaz carbonique, les gaz qui remplissent le tube. On mesure ensuite le volume du gaz azote, et de son volume on déduit son poids. (Dumas.)

Le second procédé (*fig.* 121) consiste à décomposer la matière organique azotée par un alcali, à une température élevée, de manière à convertir tout l'azote en ammoniaque. Pour cela on la mélange intimement avec de la chaux sodée, c'est-à-dire avec de la chaux imprégnée de soude caustique. On chauffe le mélange au

rouge dans un tube en verre réfractaire. On condense l'ammoniaque dans un tube à trois boules renfermant de l'acide chlorhydrique étendu. Il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque; l'opération terminée, on mélange le liquide acide qui renferme ce sel avec du chlorure de platine. On évapore, puis on reprend par l'alcool qui laisse du chloroplatinate d'ammonium $2(AzH^4Cl) + PtCl^4$. Celui-ci est recueilli sur un filtre taré, puis lavé et séché. Son poids donne celui de l'azote que renfermait la matière organique azotée. (Will et Varrentrapp.)

On peut aussi recevoir l'ammoniaque qui se dégage dans 10^{cc} d'une solution titrée d'acide sulfurique, c'est-à-dire dans une liqueur acide renfermant, dans un volume déterminé, une quantité connue d'acide sulfurique.

On prend le titre de cet acide normal en ajoutant, à 10^{cc}, jusqu'à neutralisation, une liqueur alcaline étendue et en notant le volume de celle-ci. On répète la même opération avec les 10 centimètres cubes dont l'acide a été neutralisé partiellement par l'ammoniaque. A la différence entre les volumes de la liqueur alcaline employés dans les deux opérations, répond la quantité d'ammoniaque qui a saturé une partie de l'acide sulfurique et qu'il est très-facile de calculer à l'aide d'une simple proportion. (Peligot.)

Détermination du poids moléculaire des substances organiques. — L'analyse élémentaire permet d'établir la composition centésimale des substances organiques. Cette donnée est précieuse, mais elle est insuffisante pour fixer leur constitution atomique, c'est-à-dire le nombre des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote qui forment une molécule d'une substance organique donnée. Mais si l'on connaissait le poids de cette molécule (par rapport à H pris pour unité), il serait facile d'en déduire la composition atomique à l'aide des données de l'analyse élémentaire. Prenons un exemple.

L'analyse élémentaire nous apprend que 100 parties d'acide acétique renferment :

Carbone	40,00
Hydrogène	6,67
Oxygène	53,33
	100,00

D'autre part, les méthodes que nous allons indiquer nous donnent,

pour le poids moléculaire de cet acide, le nombre 60 : ce qui veut dire que la somme des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène contenus dans une molécule d'acide acétique pèse 60.

Nous pouvons donc établir les proportions suivantes :

Si 100	d'acide acétique	renferment	40,00	de carbone,	60	en renferment	x
Si 100	—	—	6,67	d'hydrogène,	60	—	y.
Si 100	—	—	53,33	d'oxygène,	60	—	z.

D'où $x = 24$; $y = 4$; $z = 32$

24	représente	donc le poids des atomes	de C	contenus dans une molécule	d'acide acétique.
4	—	—	de H	—	
32	—	—	de O	—	

En divisant ces nombres par le poids des atomes respectifs, on aura le nombre des atomes de C, de H, de O, contenus dans 60 d'acide acétique, c'est-à-dire dans une molécule de cet acide.

Celle-ci renfermera donc $\frac{24}{12} = 2$ atomes de carbone.
— $\frac{4}{1} = 4$ atomes d'hydrogène
— $\frac{32}{16} = 2$ atomes d'oxygène.

Sa formule atomique sera $C^2H^4O^2$.

L'analyse élémentaire d'une substance étant faite, il ne reste donc qu'à déterminer son poids moléculaire pour en établir la composition atomique. Pour cette détermination, les chimistes emploient plusieurs procédés dont le plus sûr est la recherche de la densité de vapeur.

Nous savons, en effet, que si un atome d'hydrogène occupe un volume, les molécules des combinaisons volatiles en occupent deux. Pour trouver les poids de ces molécules, il suffit donc de déterminer leurs densités de vapeur par rapport à l'hydrogène, c'est-à-dire de chercher le poids de 1 volume de leur vapeur, celui de 1 volume de H étant pris pour unité. En multipliant le nombre trouvé par 2, on obtient le poids de 2 volumes, c'est-à-dire le poids de la molécule.

Une simple détermination de densité de vapeur suffit donc pour la fixation du poids moléculaire. Ordinairement ces densités de vapeur sont rapportées, dans les ouvrages de physique, à celle de l'air prise pour unité. Pour les rapporter à celle de l'hydrogène, il suffit de les multiplier par 14,44 qui est le rapport exact de la densité de l'air à celle de l'hydrogène. Ainsi la densité de vapeur de l'acide acétique, déterminée à 295°, a été trouvée $= 2,083$.

(Cahours.) Multipliant cette densité par 14,44, on a pour densité de vapeur de l'acide acétique rapportée à celle de l'hydrogène le nombre 30,08. Celui-ci exprime le poids d'un volume de vapeur d'acide acétique, si 1 exprime le poids d'un volume d'hydrogène. Le poids de 2 volumes de cette vapeur, c'est-à-dire le poids de la molécule, sera donc $2 \times 30,08 = 60,16$, nombre très-voisin de 60.

En d'autres termes, étant donnée une densité de vapeur rapportée à l'air, il suffit, pour trouver le poids de 2 volumes rapporté à l'hydrogène, c'est-à-dire le poids moléculaire, de multiplier cette densité par le coefficient 28,88 qui exprime deux fois le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène.

La méthode que nous venons d'exposer pour la détermination des poids moléculaires ne peut s'appliquer qu'aux substances volatiles sans décomposition. Pour les corps qui ne le sont point, on peut avoir recours à une autre méthode. Elle consiste à former avec ces corps des combinaisons définies dont la constitution atomique soit connue. Prenons de nouveau pour exemple l'acide acétique. Nous pouvons former des sels avec cet acide et nous savons que ces sels renferment un atome de métal. Analysons donc l'acétate d'argent. Nous trouverons que 100 parties de ce sel renferment 64,67 parties d'argent. Cette donnée étant acquise, il nous sera facile de déterminer la molécule du sel d'argent. En effet, celle-ci renfermant un atome d'argent, nous pouvons dire : si 64,67 p. d'argent sont contenues dans 100 parties d'acétate d'argent, 108 d'argent, c'est-à-dire un atome, sont contenues dans x d'acétate d'argent, c'est-à-dire dans une molécule; d'où $x = 167$. Ce nombre représente donc le poids moléculaire de l'acétate d'argent. Pour en déduire celui de l'acide acétique, il suffira de remplacer le poids atomique de l'argent par celui de l'hydrogène. Cette substitution de 1 à 108 dans 167 nous donne, pour le poids moléculaire de l'acide acétique, le nombre 60.

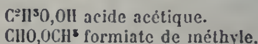
Des opérations et des raisonnements analogues permettront de déterminer les poids moléculaires des corps jouant le rôle de base. On les combinera avec un acide dont le poids moléculaire soit connu : la composition de cette combinaison permettra de calculer le poids moléculaire de la base. Nous n'insisterons point pour démontrer que la méthode dont il s'agit peut être appliquée dans une foule de cas analogues, et offre, par conséquent, une grande généralité.

ISOMÉRIE, MÉTAMÉRIE, POLYMÉRIE.

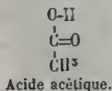
L'analyse élémentaire démontre l'existence de corps nombreux offrant exactement la même composition centésimale et qui diffèrent néanmoins par leurs propriétés physiques ou chimiques. De tels corps sont *isomériques* entre eux. On distingue plusieurs genres d'isoméries. Tantôt les corps isomériques renferment les mêmes atomes, unis en même nombre dans des molécules de même grandeur, et ne diffèrent entre eux que par l'arrangement de ces atomes; tantôt ils renferment les mêmes atomes unis dans les mêmes proportions, mais non en même nombre, dans des molécules de grandeur inégale.

Dans les deux cas, la composition centésimale est la même : elle ne dépend que des rapports mutuels entre les atomes.

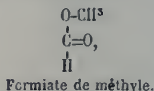
Le premier genre d'isomérie constitue la *métamérie;* le second, la *polymérie.* L'acide acétique et le formiate de méthyle présentent un exemple de deux corps métamères. Ils renferment l'un et l'autre 2 atomes de carbone, 4 atomes d'hydrogène, 2 atomes d'oxygène : leurs molécules offrent exactement la même grandeur, mais une structure atomique différente. On peut exprimer cette dernière, dans la notation, à l'aide des formules suivantes :


C^2H^3O,OH acide acétique.
CHO,OCH^3 formiate de méthyle.

La première nous rappelle que l'acide acétique renferme un groupe d'atomes C^2H^3O (acétyle) qui est uni à l'oxhydryle OH, la seconde que le formiate de méthyle renferme un groupe CHO (formyle), qui est uni à de l'oxyméthyle OCH^3. La différence de ce arrangement atomique apparaîtra encore mieux si, cherchant à nous rendre compte des rapports mutuels entre les atomes, nous développons entièrement les formules précédentes :



Acide acétique.

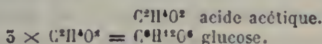


Formiate de méthyle.

En se fondant sur la théorie de l'atomicité, les chimistes sont parvenus à dévoiler la structure atomique d'un très grand nombre de combinaisons, comme nous venons de le montrer pour l'acide

acétique et le formiate de méthyle. De telles considérations offrent une haute importance au point de vue de l'interprétation des isoméries. Nous aurons occasion d'y revenir souvent dans le cours de cet ouvrage.

L'acide acétique et le sucre de raisin ou glucose offrent l'exemple de deux corps *polymériques*. Tous deux contiennent les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, unis dans les mêmes proportions. Mais la molécule du second renferme trois fois plus des uns et des autres que la molécule du premier :



$$C^2H^4O^2 \text{ acide acétique.}$$
$$3 \times C^2H^4O^2 = C^6H^{12}O^6 \text{ glucose.}$$

Parmi les cas les plus importants et les plus connus de polymérie, citons encore ces nombreux carbures d'hydrogène qui offrent la composition centésimale du gaz éthylène, ou hydrogène bicarboné, et qui en diffèrent par le nombre régulièrement croissant de leurs atomes de carbone et d'hydrogène. Ces corps forment la série suivante :

C^2H^4 éthylènes.
C^3H^6 propylènes.
C^4H^8 butylènes.
C^5H^{10} amylènes.
C^6H^{12} hexylènes.
C^7H^{14} heptylènes.
C^8H^{16} octylènes, etc.

On voit que le butylène renferme deux fois plus d'atomes de carbone et d'hydrogène que l'éthylène, que l'hexylène en renferme trois fois plus et que la composition de tous ces carbures d'hydrogène peut être exprimée par la formule générale $n(CH^2)$.

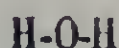
FONCTIONS DES CORPS ORGANIQUES.

Nous avons appris à connaître, dans nos études de chimie minérale, les corps les plus divers par leur composition et par leurs propriétés : les uns, simples, aptes à entrer en combinaison ; les autres, composés et indifférents ; les premiers plus ou moins énergiques dans leurs affinités, les autres comme saturés et satisfaits C'étaient tantôt des acides plus ou moins puissants, tantôt des bases, les unes hydratées comme la potasse et la soude, les autres anhydres comme l'oxyde de plomb ou l'oxyde d'argent. Tantôt, enfin, c'étaient des sels résultant de l'union des corps précédents

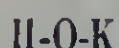
En chimie organique, nous retrouvons ces diverses manières d'être des corps, nous voyons ceux-ci remplir des fonctions différentes suivant leur composition.

On peut dire, d'une manière générale, que les propriétés des corps composés dépendent de la nature des atomes qu'ils renferment et aussi de l'arrangement de ces atomes. En traitant de l'isomérie, nous venons d'indiquer l'influence de cette dernière condition. Celle de la première est plus puissante encore.

Voici deux corps, l'eau et la potasse caustique. L'un et l'autre sont constitués d'une manière analogue par trois atomes élémentaires. Ils renferment un atome d'oxygène uni à deux atomes univalents :



Eau.



Potasse.

Mais quelle différence entre leurs propriétés ! Faut-il s'en étonner si l'on considère que l'un d'eux renferme ce métal énergique, potassium, à la place de ce gaz léger, hydrogène? De fait, la différence entre la potasse et l'eau est-elle plus grande que celle entre le potassium et l'hydrogène ? Et si nous supposons à la place des deux atomes d'hydrogène deux atomes de chlore, ne faudra-t-il pas que l'anhydride hypochloreux



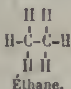
dont la molécule présente une structure semblable à celle de l'eau, s'écarte de celle-ci par ses propriétés, comme le chlore s'écarte de l'hydrogène? C'est ainsi que la nature des éléments, que renferment les corps composés, intervient comme une condition dominante dans les manifestations de leurs propriétés.

Les considérations suivantes sont de nature à faire ressortir la vérité de cette proposition, en ce qui concerne les corps organiques.

COMPOSÉS MONOATOMIQUES.

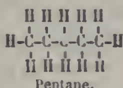
Carbures d'hydrogène saturés. — Prenons un carbure d'hydrogène appartenant à la série du gaz des marais (page 440), le carbure C^2H^6 par exemple ; comme tous ses congénères, il appartient à la classe des composés saturés, c'est-à-dire que toutes les

valences résidant dans deux atomes de carbone sont satisfaites par l'union de ceux-ci entre eux et aux six atomes d'hydrogène :



Éthane.

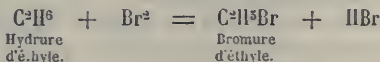
Il en est de même de ses homologues. Le propane, le butane, le pentane, sont des *carbures d'hydrogène saturés*. Pour nous en convaincre, il suffit de développer la formule de l'un d'eux, du pentane normal, par exemple :



Pentane.

Tous ces corps se montrent incapables de fixer d'autres éléments par *addition directe;* mais ils peuvent se modifier par *substitution*, c'est-à-dire qu'ils peuvent échanger un ou plusieurs atomes d'hydrogène contre d'autres éléments. Indépendamment des carbures d'hydrogène à structure régulière dont le pentane normal offre un exemple, il en existe d'autres qui sont isomériques avec les précédents.

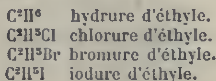
Chlorures, bromures, iodures monoatomiques. — En faisant réagir le brome sur l'un quelconque de ces carbures d'hydrogène nous pourrons obtenir des composés renfermant, à la place d'un atome d'hydrogène, un atome de brome :



$$C^2H^6 + Br^2 = C^2H^5Br + HBr$$

Hydrure d'éthyle. — Bromure d'éthyle.

Nous avons ainsi converti un carbure d'hydrogène saturé et indifférent en un bromure. A ce bromure correspondent un chlorure et un iodure qui possèdent la même constitution que le carbure d'hydrogène primitif et qui forment avec lui la série suivante :



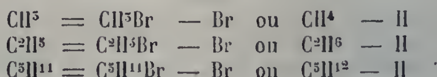
C^2H^6	hydrure d'éthyle.
C^2H^5Cl	chlorure d'éthyle.
C^2H^5Br	bromure d'éthyle.
C^2H^5I	iodure d'éthyle.

Aux autres carbures d'hydrogène correspondent des composés

chlorés, bromés et iodés analogues aux précédents. Ainsi on connaît les groupes de composés suivants :

CH^4	gaz des marais.	C^5H^{12}	hydrure d'amyle (pentane).
CH^3Cl	chlorure de méthyle.	$C^5H^{11}Cl$	chlorure d'amyle.
CH^3Br	bromure de méthyle.	$C^5H^{11}Br$	bromure d'amyle.
CH^3I	iodure de méthyle.	$C^5H^{11}I$	iodure d'amyle.

A tous ces corps on peut faire subir les transformations les plus diverses. En effet, on peut les attaquer par un certain nombre de réactifs auxquels ils donnent prise, en quelque sorte, par la raison que le chlore, le brome, l'iode qu'ils renferment sont doués d'affinités énergiques. Les restes, résultant de la soustraction du chlore, du brome ou de l'iode, entrent alors dans d'autres combinaisons. Remarquez que ces restes représentent des carbures d'hydrogène saturés auxquels on aurait enlevé un atome d'hydrogène :



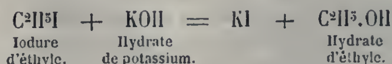
$$CH^3 = CH^3Br - Br \quad \text{ou} \quad CH^4 - H$$
$$C^2H^5 = C^2H^5Br - Br \quad \text{ou} \quad C^2H^6 - H$$
$$C^5H^{11} = C^5H^{11}Br - Br \quad \text{ou} \quad C^5H^{12} - H$$

Un des atomes de carbone que renferment ces restes CH^3, C^2H^5, C^5H^{11} n'est plus entièrement saturé, puisqu'on lui a enlevé Cl, ou Br, ou I, ou H, éléments qui représentent une valence. Voilà pourquoi ces restes sont capables d'entrer en combinaison ; mais, comme il ne leur manque qu'une seule valence, ils ne peuvent qu'en gagner une en se combinant. C'est ce qu'on exprime en disant qu'ils jouent le rôle de *radicaux monoatomiques* ou *univalents*. Les chlorures, bromures et iodures dont ils dérivent sont qualifiés eux-mêmes de *monoatomiques*.

Alcools. — On nomme ainsi les hydrates organiques neutres qui correspondent aux chlorures, bromures ou iodures précédents.

Expérience. — Chauffons de l'iodure d'éthyle avec de la potasse caustique ; l'expérience étant suffisamment prolongée, tout l'iode sera enlevé à l'iodure d'éthyle : il se formera de l'iodure de potassium, et de la liqueur alcaline nous pourrons séparer de l'alcool.

Ce corps est l'hydrate d'éthyle et s'est formé en vertu de la réaction suivante :



$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{KOH} = KI + \underset{\text{Hydrate d'éthyle.}}{C^2H^5.OH}$$

On voit qu'il a pris naissance par double décomposition ; l'iode

ayant enlevé le potassium à l'hydrate de potassium, le reste univalent $(C^2H^5)'$ s'est uni au reste univalent $(OH)'$, avec lequel il a échangé une valence. L'alcool est donc l'hydrate qui correspond à l'iodure C^2H^5I et au carbure C^2H^6. Aux autres carbures de la même série correspondent des hydrates analogues : c'est la série des alcools monoatomiques, qu'on peut définir en disant qu'ils dérivent des carbures d'hydrogène saturés, par la substitution du groupe oxhydryle à un atome d'hydrogène.

Ces alcools sont assez nombreux aujourd'hui. Nous nous bornerons à citer les suivants :

$CH^3.OH$ hydrate de méthyle ou alcool méthylique
$C^2H^5.OH$ hydrate d'éthyle ou alcool éthylique.
$C^3H^7.OH$ hydrate de propyle ou alcool propylique.
$C^4H^9.OH$ hydrate de butyle ou alcool butylique.
$C^5H^{11}.OH$ hydrate d'amyle ou alcool amylique.
$C^6H^{13}.OH$ hydrate d'hexyle ou alcool hexylique.
$C^7H^{15}.OH$ hydrate d'heptyle ou alcool heptylique.
$C^8H^{17}.OH$ hydrate d'octyle ou alcool octylique, etc., etc.

Chacun des corps qui font partie de cette série diffère du suivant par CH^2 en moins. Tous sont liés par de grandes analogies de propriétés. Ce sont là les deux conditions qui caractérisent les corps homologues.

Les alcools dont la composition générale peut être exprimée par la formule $C^nH^{2n+1}OH$ présentent à partir du troisième terme de nombreux cas d'isomérie. On les distingue en *primaires, secondaires, tertiaires.* Ces termes seront définis plus loin. Le caractère le plus général de ces alcools c'est la faculté qu'ils possèdent d'éthérifier les acides, c'est-à-dire de former des éthers.

Expérience. — Chauffons un quelconque de ces alcools avec de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique ou iodhydrique. Il se formera de l'eau, et l'alcool sera converti en chlorure, bromure ou iodure monoatomique. Les corps qui prennent ainsi naissance ne sont autres que les chlorures, bromures, iodures dont il a été question page 451. Ces expériences mettent en lumière les relations de parenté qui existent entre ces derniers composés et les hydrates correspondants qui sont les alcools :



$$C^2H^5.OH + HCl + H^2O + C^2H^5Cl$$

Hydrate d'éthyle. Chlorure d'éthyle.

Acides monobasiques. — L'acide acétique, qui existe dans

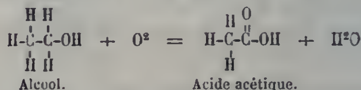
le vinaigre, est un dérivé de l'alcool. C'est un des produits de son oxydation. Il prend naissance, entre autres circonstances, par l'oxydation des vapeurs d'alcool au contact du noir de platine, à l'air :



$$C^2H^5.OH + O^2 = C^2H^3O.OH + H^2O$$

Alcool. Acide acétique.

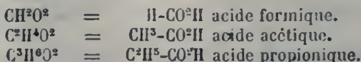
On voit qu'un atome d'oxygène enlève, dans cette réaction, deux atomes d'hydrogène pour former de l'eau et qu'un autre atome d'oxygène prend la place des deux atomes d'hydrogène enlevés. Le groupe éthyle C^2H^5 devient ainsi le groupe acétyle C^2H^3O, et si l'alcool est l'hydrate d'éthyle, l'acide acétique est l'hydrate d'acétyle. Nous pourrons nous rendre un compte exact de cette réaction en développant les formules de l'alcool et de l'acide acétique selon les principes que nous avons exposés page 435 :



Alcool. Acide acétique.

On voit que dans l'alcool le second atome de carbone est en rapport avec deux atomes d'hydrogène et avec un groupe oxhydryle OH, tandis que dans l'acide acétique ce même atome de carbone est en rapport avec un atome d'oxygène et avec un groupe OH. De fait l'acide acétique renferme deux atomes de carbone, unis l'un à l'autre et qui sont en rapport, le premier avec H^3, le second avec O-OH. Il est donc formé d'un groupe CH^3 uni à un groupe $CO\text{-}OH = CO^2H$.

Il existe beaucoup d'autres acides analogues à l'acide acétique et dérivant comme lui, par oxydation, des alcools monoatomiques primaires (page 453) $C^nH^{2n+1}OH$. Ces acides renferment tous un groupe hydrocarboné analogue au méthyle, uni au groupe $CO^2H = CO\text{-}OH$. L'hydrogène de ce dernier groupe peut être échangé facilement contre une quantité équivalente de métal. Cet hydrogène est fortement basique, comme on dit, et tous les acides organiques qui renferment un seul groupe CO^2H uni à un groupe hydrocarboné sont *monobasiques* comme l'acide acétique. Les homologues de celui-ci forment la série suivante :



$CH^2O^2 = H\text{-}CO^2H$ acide formique.
$C^2H^4O^2 = CH^3\text{-}CO^2H$ acide acétique.
$C^3H^6O^2 = C^2H^5\text{-}CO^2H$ acide propionique.

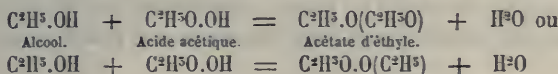
$C^4H^8O^2 \;=\; C^3H^7\text{-}CO^2H$ acide butyrique.
$C^5H^{10}O^2 \;=\; C^4H^9\text{-}CO^2H$ acide valérique.
$C^6H^{12}O^2 \;=\; C^5H^{11}\text{-}CO^2H$ acide caproïque.
$C^7H^{14}O^2 \;=\; C^6H^{13}\text{-}CO^2H$ acide œnanthylique.
$C^8H^{16}O^2 \;=\; C^7H^{15}\text{-}CO^2H$ acide caprylique.
$C^9H^{18}O^2 \;=\; C^8H^{17}\text{-}CO^2H$ acide pélargonique, etc.

La première série de formules indique simplement la nature et le nombre des atomes que renferment les acides de la série $C^nH^{2n}O^2$: ce sont des formules brutes. La seconde série donne des indications sur les rapports qui existent entre ces atomes. C'est ce qu'on nomme des *formules de constitution*. A partir de l'acide propionique ces dernières pourraient être développées de façon à indiquer la structure du groupe hydrocarboné C^nH^{2n+1} qui est uni au *carboxyle* CO.OH : cette structure diffère, en effet, dans les modifications isomériques que présente chacun de ces acides (voir plus loin).

Éthers composés. — On nomme ainsi des composés qui représentent des acides dont l'hydrogène basique a été remplacé par un groupe alcoolique.

Expérience. — Si nous chauffons pendant longtemps un des alcools de la série précédente, l'alcool ordinaire, par exemple, avec de l'acide acétique, de l'eau sera formée, et nous pourrons séparer du mélange un liquide volatil, neutre, doué d'une odeur agréable et qu'on désigne sous le nom d'éther acétique ou d'acétate d'éthyle.

Ce corps a pris naissance en vertu de la réaction suivante :



$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O.OH} = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^5.O(C^2H^3O)} + H^2O \text{ ou}$$

$$C^2H^5.OH + C^2H^3O.OH = C^2H^3O.O(C^2H^5) + H^2O$$

En le comparant à l'alcool, on constate qu'il résulte de la substitution du groupe C^2H^3O, qu'on admet dans l'acide acétique et qu'on nomme acétyle, à un atome d'hydrogène de l'alcool. En le comparant à l'acide acétique, on constate qu'il dérive de cet acide par la substitution d'un groupe C^2H^5 à l'hydrogène de l'oxhydryle.

Tous les acides peuvent former avec l'alcool et, en général, avec tous les alcools, des composés analogues à l'éther acétique, et qu'on nomme *éthers composés*. Et la propriété que possèdent les alcools de pouvoir *éthérifier* les acides, est générale et caractéristique pour ce groupe de composés. On nomme monoatomiques, les alcools qui

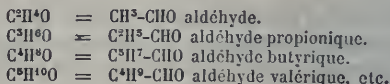
n'ont besoin, pour s'éthérifier, que d'une seule molécule d'un acide analogue à l'acide acétique.

Aldéhydes. — L'acide acétique n'est pas le seul produit de l'oxydation de l'alcool. Il existe un intermédiaire entre ces deux corps ; il résulte de l'action d'un seul atome d'oxygène sur une molécule d'alcool, qui perd ainsi deux atomes d'hydrogène seulement. Le nouveau corps est ce qu'on nomme l'*aldéhyde*. Il renferme un groupe méthylique uni à un groupe CHO :



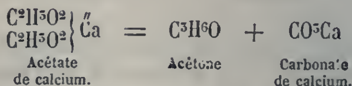
$$\underset{\text{Alcool.}}{CH^3\text{-}CH^2.OH} + O = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde}}{CH^3\text{-}CHO}$$

. C'est un liquide très-volatil, qui possède une grande tendance à s'oxyder pour se convertir en acide acétique. Il forme avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallines. Aux autres alcools $C^nH^{2n+2}O$, homologues de l'hydrate d'éthyle, correspondent des corps analogues à l'aldéhyde par leur composition et par leurs propriétés. Ils renferment tous le groupe caractéristique CHO uni à un groupe ou radical hydrocarboné :



$C^2H^4O = CH^3\text{-}CHO$ aldéhyde.
$C^3H^6O = C^2H^5\text{-}CHO$ aldéhyde propionique.
$C^4H^8O = C^3H^7\text{-}CHO$ aldéhyde butyrique.
$C^5H^{10}O = C^4H^9\text{-}CHO$ aldéhyde valérique, etc.

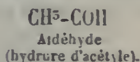
Acétones. — Lorsqu'on soumet de l'acétate de chaux à la distillation sèche, on obtient un liquide volatil neutre, doué d'une odeur aromatique particulière et qu'on désigne sous le nom d'*acétone :*



$$\underset{\text{Acétate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right\}\overset{''}{Ca}} = \underset{\text{Acétone}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CO^3Ca}$$

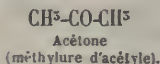
Aux autres acides de la série acétique correspondent des corps analogues à l'acétone, et formant avec celle-ci une série homologue. Ces acétones offrent des rapports de propriétés et de composition avec les aldéhydes. Comme ces dernières, elles forment avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallines. On admet que si l'aldéhyde est l'hydrure d'acétyle, l'acétone est le méthylure d'acétyle, et qu'en général les acétones résultent de la substitution d'un

groupe alcoolique, analogue au méthyle, à un atome d'hydrogène des aldéhydes considérées comme des hydrures :



$$CH^3\text{-}COH$$

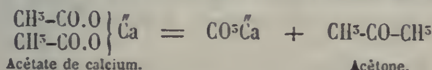
Aldéhyde (hydrure d'acétyle).



$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Acétone (méthylure d'acétyle).

D'après cela, l'acétone renferme deux groupes méthyliques unis à un groupe CO (carbonyle). Son mode de formation justifie cette manière de voir, comme le montre l'équation suivante, où nous employons la formule développée de l'acide acétique (page 448) :



$$\left.\begin{matrix} CH^3\text{-}CO.O \\ CH^3\text{-}CO.O \end{matrix}\right\} \overset{''}{Ca} = CO^3\overset{''}{Ca} + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Acétate de calcium. Acétone.

Toutes les acétones renferment le groupe caractéristique CO.

Chlorures à radicaux d'acides. — Dans les composés précédents, nous avons admis l'existence d'un groupe $C^2H^3O = CH^3\text{-}CO$, existant en combinaison avec OH dans l'acide acétique $C^2H^3O.OH$, avec l'hydrogène dans l'aldéhyde $C^2H^3O.H$, avec le méthyle dans l'acétone $C^2H^3O.CH^3$. On connaît un composé où ce même groupe est uni au chlore. Le chlorure d'acétyle $C^2H^3O.Cl = CH^3\text{-}COCl$ est un chlorure monoatomique, comme le chlorure d'éthyle $C^2H^5.Cl$, dont il se distingue par la nature électro-négative de son radical.

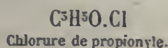
Expérience. — Je verse le chlorure d'acétyle dans l'eau. Il disparaît bientôt, avec dégagement de chaleur et formation d'acide acétique et d'acide chlorhydrique :



$$C^2H^3O.Cl + H^2O = C^2H^3O.OH + HCl$$

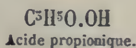
Chlorure d'acétyle. Acide acétique.

Au chlorure d'acétyle correspondent d'autres chlorures qui renferment les radicaux d'acides analogues à l'acide acétique. Lorsqu'on les traite par l'eau ils donnent de l'acide chlorhydrique et les acides correspondants



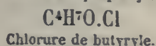
$$C^3H^5O.Cl$$

Chlorure de propionyle.



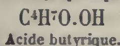
$$C^3H^5O.OH$$

Acide propionique.



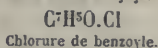
$$C^4H^7O.Cl$$

Chlorure de butyryle.



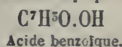
$$C^4H^7O.OH$$

Acide butyrique.



$$C^7H^5O.Cl$$

Chlorure de benzoyle.



$$C^7H^5O.OH$$

Acide benzoïque.

Amides. — *Expérience.* Traitons le chlorure d'acétyle par l'am-

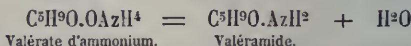
moniaque. Il se formera du chlorure d'ammonium et un corps solide, neutre, azoté qu'on nomme acétamide :



$$C^2H^3O.Cl + 2AzH^3 = AzH^4.Cl + C^2H^3O.AzH^2$$

Chlorure d'acétyle. Acétamide.

L'acétamide a de nombreux congénères qu'on désigne sous le nom d'*amides*. Ils prennent naissance par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures organiques, analogues au chlorure d'acétyle. Ils se forment aussi par l'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux des acides monobasiques. Ceux-ci perdent, dans ces circonstances, les éléments d'une molécule d'eau et se convertissent en amides :



$$C^5H^9O.OAzH^4 = C^5H^9O.AzH^2 + H^2O$$

Valérate d'ammonium. Valéramide.

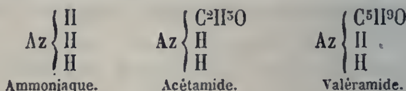
Enfin ils se forment par l'action de l'ammoniaque sur les éthers composés :



$$C^2H^3O.OC^2H^5 + AzH^3 = C^2H^5.OH = C^2H^3O.AzH^2$$

Acétate d'étyle. Alcool.

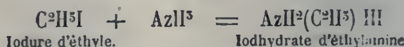
On peut envisager les amides comme de l'ammoniaque, dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par un radical d'acide. Ainsi l'acétamide apparaît comme de l'ammoniaque dans laquelle le radical acétyle a remplacé un atome d'hydrogène :



$$Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \qquad Az\begin{cases}C^2H^3O\\H\\H\end{cases} \qquad Az\begin{cases}C^5H^9O\\H\\H\end{cases}$$

Ammoniaque. Acétamide. Valéramide.

Ammoniaques composées. — Chauffons, dans une nouvelle expérience, l'iodure d'éthyle avec de l'ammoniaque. Un des produits de la réaction sera l'iodhydrate d'une base dérivée de l'ammoniaque par la substitution d'un groupe éthylique à un atome d'hydrogène :

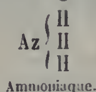
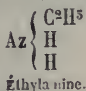


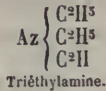
$$C^2H^5I + AzH^3 = AzH^2(C^2H^5)\,HI$$

Iodure d'éthyle. Iodhydrate d'éthylamine

Indépendamment de l'éthylamine, il se forme, dans cette réaction, d'autre bases éthylées parmi lesquelles nous signalerons la diéthylamine et la triéthylamine. Toutes offrent la plus grande analogie avec l'ammoniaque. On peut les envisager comme de l'ammoniaque,

dont un, deux ou trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par 1, 2 ou 3 groupes éthyliques :

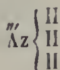





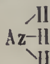
Ammoniaque. Éthylamine. Diéthylamine. Triéthylamine.

Les autres groupes alcooliques C^nH^{2n+1} peuvent de même se substituer à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque. Il en résulte des bases offrant une constitution analogue à celle que possèdent les bases éthylées. On les nomme *ammoniaques composées* ou *substituées.*

Il est nécessaire de s'entendre sur la signification des formules précédentes et de celles qui vont suivre. Elles sont écrites dans la notation typique et indiquent les relations des correspondants avec l'ammoniaque prise pour type :



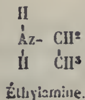
L'accolade qui unit les trois atomes d'hydrogène signifie que tous les trois sont unis à un seul d'azote trivalent avec lequel ils échangent une unité de saturation ; et l'on peut exprimer cela en écrivant la formule de l'ammoniaque :



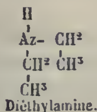
Qu'arrive-t-il maintenant lorsqu'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un groupe tel que l'éthyle ? ce dernier échange avec l'azote une valence ou unité de saturation, au même titre que le faisait l'hydrogène. Dans le cas présent, il s'unit à l'azote par un des atomes de carbone de l'éthyle



auquel il manque une valence. Ceci est clairement exprimé par les formules suivantes, dans lesquelles les radicaux éthyles sont résolus en quelque sorte :

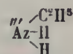


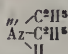
Éthylamine.

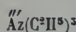


Diéthylamine.

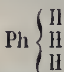
Mais des formules ainsi développées seraient inutiles pour l'usage ordinaire. Nous nous en tiendrons donc aux formules ci-après, analogues à celles que nous avons données plus haut :

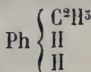

Éthylamine.

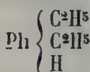

Diéthylamine

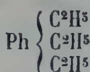

Triéthylamine.

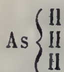
Phosphines. — Arsines. — Stibines. — Aux ammoniaques composées, ou *amines*, se rattachent plusieurs séries de combinaisons appartenant au même type, mais dans lesquelles l'azote est remplacé par du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine. Ces combinaisons dérivent des hydrogènes phosphoré, arsénié, antimonié, par substitution d'un ou plusieurs groupes alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène :

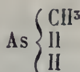

Hydrogène phosphoré.

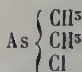

Éthylphosphine.

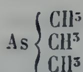

Diéthylphosphine.

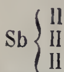

Triéthylphosphine


Hydrogène arsénié.


Monométhylarsine.

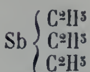

Chlorure de diméthylarsine ou de cacodyle.


Triméthylarsine.

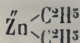

Hydrogène antimonié

—

—


Triéthylstibine.

Combinaisons organo-métalliques. — L'éthyle et ses congénères, le méthyle, l'amyle, etc., peuvent entrer en combinaison, non-seulement avec l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, dont ils saturent une ou plusieurs valences, mais avec un grand nombre de métaux proprement dits. Ainsi le zinc, qui est bivalent, peut s'unir à deux groupes éthyliques pour former le zincéthyle,

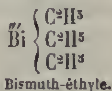


Le mercure, pareillement bivalent, peut s'unir à un ou deux groupes, éthyle, méthyle, etc. Dans le second cas, la combinaison est saturée; dans le premier, il lui manque une valence et $(\overset{''}{Hg}C^2H^5)'$

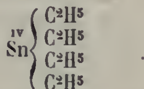
a besoin pour être saturé de fixer un nouvel élément ou groupe univalent, de l'iode par exemple :



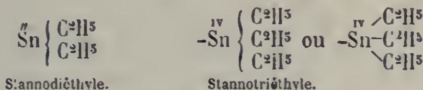
Le bismuth, trivalent, peut s'unir à trois groupes éthyles :



Le stannotétréthyle résulte de l'union de 4 groupes éthyliques avec un atome d'étain quadrivalent :



Si les quatre valences de l'étain ne sont pas satisfaites, il se produit des combinaisons non saturées :



Le stannodiéthyle est connu à l'état de liberté; mais le stannotriéthyle double sa molécule au moment où il est mis en liberté. Il se combine en quelque sorte avec lui-même, comme il peut se combiner avec l'iode :



Les dérivés non saturés sont aptes à entrer en combinaison avec d'autres éléments ou radicaux. Le stannotétréthyle ne jouit plus de cette faculté.

Les combinaisons dont nous venons d'indiquer l'existence portent le nom de *composés organo-métalliques*. Leur histoire est d'une haute importance au point de vue de l'atomicité des métaux, c'est-à-dire de leur capacité de combinaison. Les questions théoriques

qui se rattachent à cet ordre de faits ont été mises en lumière par les travaux de MM. Frankland, Baeyer, Cahours.

Radicaux univalents. — Les développements précédents font ressortir le rôle que jouent dans la chimie du carbone certains groupes carbonés qu'on qualifie de monoatomiques ou univalents, parce qu'ils ne peuvent manifester qu'une seule valence. Il s'en faut d'une unité de saturation ou valence pour que les atomes de carbone, que renferment ces groupes, soient entièrement saturés. Ces groupes d'atomes ou radicaux n'existent pas à l'état de liberté, mais ils peuvent passer d'une combinaison dans une autre, se substituant dans toutes à un seul atome d'hydrogène ou d'un élément univalent quelconque, et y jouant, par conséquent, le rôle de cet élément. Voilà ce qu'on exprime en disant que les groupes dont il s'agit jouent le rôle de *radicaux monoatomiques ou univalents.*

Prenons un exemple :

L'éthyle C^2H^5, qui existe, comme nous l'avons vu, dans un si grand nombre de combinaisons et qui peut passer de l'une dans l'autre, par voie de double décomposition, résulte de la soustraction d'un atome d'hydrogène au carbure d'hydrogène saturé C^2H^6. Il possède la valeur de combinaison ou valence de cet atome d'hydrogène qui lui manque, et peut par conséquent se substituer dans un composé quelconque à un atome d'hydrogène ou à son équivalent. Lorsque le composé dont il s'agit est saturé, c'est-à-dire qu'il ne peut plus fixer par addition directe aucun autre élément, le composé éthylé substitué sera pareillement saturé. Il en est ainsi de tous les composés que nous avons mentionnés dans ce qui précède. Ce sont des *composés saturés* ou *composés limites.*

Pour exprimer la constitution des combinaisons qui renferment les radicaux que nous venons de considérer et pour interpréter les métamorphoses qu'elles peuvent subir, en échangeant, par double décomposition, ces radicaux, il est commode de distinguer ceux-ci par des expressions uniques, occupant dans la formule une place distincte de celle des autres éléments.

Les formules suivantes sont souvent employées pour exprimer les relations de parenté et les principales réactions des corps que nous avons considérés :

$(C^2H^5)'Cl$	$(C^2H^3O)'Cl$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\ H^2\end{matrix}\right\rangle Az$
Chlorure d'éthyle.	Chlorure d'acétyle.	Éthylamine.
$(C^2H^5)'OH$	$(C^2H^3O)'OH$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\ H^2\end{matrix}\right\rangle Az$
Hydrate d'ethyle	Hydrate d'acétyle (acide acétique)	Acétamide.
$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}\right\rangle O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\ (C^2H^3O)'\end{matrix}\right\rangle O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\ (C^2H^5)'\\ (C^2H^5)'\end{matrix}\right\rangle Az$
Oxyde d'éthyle.	Oxyde d'acétyle (anhydride acétique).	Triéthylamine

Radicaux univalents non saturés. — Indépendamment des composés saturés que nous venons de définir, il en existe d'autres qui ne le sont pas, parce qu'ils renferment des groupes ou radicaux non saturés.

Considérons le propane, C^3H^8. En perdant 3 atomes d'hydrogène il se convertit en un radical trivalent (C^3H^5) qui existe dans les combinaisons glycériques et qu'on nomme glycéryle. Mais dans un certain nombre de composés ce même groupe peut jouer le rôle d'un radical univalent. Il en est ainsi dans les combinaisons allyliques non saturées, qui se distinguent des combinaisons propyliques correspondantes par 2 atomes d'hydrogène en moins :

$$\begin{array}{lcll} C^3H^8 & = & CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^3 & \text{propane.} \\ C^3H^7 & = & CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-} & \text{radical propyle.} \\ C^3H^5 & = & CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-} & \text{radical allyle.} \end{array}$$

$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$	$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHO$	$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO.OH$
Alcool propylique.	Aldéhyde propylique.	Acide propionique.
$CH^2{=}CH\text{-}CH^2.OH$	$CH^2{=}CH\text{-}CHO$	$CH^2{=}CH\text{-}CO.OH$
Alcool allylique.	Aldéhyde allylique (acroléine).	Acide acrylique.

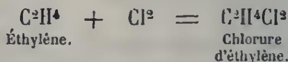
Dans l'alcool allylique, le groupe d'alcool primaire $CH^2.OH$ est combiné avec un reste CH^2CH qui n'est autre que de l'éthyle $CH^3\text{-}CH^2$ moins 2 atomes d'hydrogène. Dans ce reste les 2 atomes de carbone ne se saturent qu'en échangeant l'un avec l'autre *deux*

valences, ce qui est marqué, dans la notation, par un double trait d'union.

Aux dérivés allyliques correspondent des homologues qui font partie de séries non saturées. Tous les termes de ces séries peuvent fixer directement du chlore, du brome et de l'hydrogène.

COMBINAISONS POLYATOMIQUES

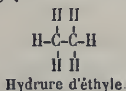
Expérience.— Mêlons volumes égaux de chlore et de gaz oléfiant sur la cuve à eau. Les deux gaz vont disparaître et se convertir en un liquide oléagineux qu'on nomme liqueur des Hollandais. Ce corps résulte de l'union d'une molécule de gaz éthylène avec une molécule (deux atomes) de chlore. C'est le chlorure d'éthylène :



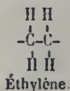
Si nous comparons le gaz éthylène C^2H^4 avec le carbure d'hydrogène saturé C^2H^6 qui renferme, comme lui, 2 atomes de carbone, nous constatons qu'il en diffère par 2 atomes d'hydrogène en moins :



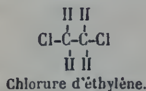
Les 6 valences ne sont donc pas saturées dans le gaz éthylène. Voilà pourquoi ce gaz peut absorber directement deux atomes de chlore, ou de brome, ou d'iode, pour former une combinaison saturée :



Hydrure d'éthyle.

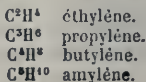


Éthylène.



Chlorure d'éthylène.

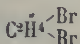
C'est un *radical bivalent*. Il existe à l'état de liberté, et peut manifester les affinités qui résident en lui en entrant directement en combinaison. Il est le chef d'une nombreuse tribu. Les corps suivants, qui présentent d'intéressantes isoméries à partir du deuxième terme, forment avec l'éthylène, la série homologue C^nH^{2n} :

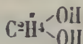


C^6H^{12} hexylène.
C^7H^{14} heptylène.
C^8H^{16} octylène.
C^9H^{18} nonylène.
$C^{10}H^{20}$ décylène, etc.

Tous ces corps sont capables de fixer directement 2 atomes de chlore ou de brome. Dans les combinaisons où ils entrent, ils prennent la place de 2 atomes d'hydrogène. Ils peuvent passer, par double décomposition, d'un composé dans un autre. Leurs combinaisons peuvent, d'ailleurs, subir diverses métamorphoses analogues à celles que nous avons déjà indiquées.

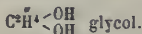
Glycols. — Considérons l'éthylène. Son dibromure est $C^2H^4Br^2$. Les deux atomes de brome qu'il renferme peuvent être remplacés par deux groupes oxhydryle. Il en résulte un dihydrate d'éthylène :

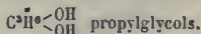


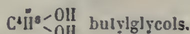


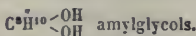
Dans le dihydrate d'éthylène, les *deux* atomes d'hydrogène unis à l'oxygène dans les deux groupes oxhydryles peuvent être remplacés *l'un et l'autre* par des radicaux acides analogues à l'acétyle (Voy. p. 537), comme le seul atome d'hydrogène de l'unique groupe oxhydryle, dans les alcools monoatomiques, peut être remplacé par un radical d'acide. C'est là le caractère d'un *alcool diatomique.*

Au dihydrate d'éthylène qui a été nommé *glycol* correspondent les hydrates des carbures d'hydrogène homologues avec l'éthylène. On connaît les glycols suivants et leurs nombreux isomères :







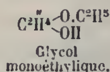


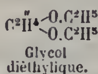


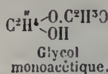
Autour de chacun de ces corps se groupent une multitude de dérivés parmi lesquels nous signalerons particulièrement des *éthers*, des *acides* et des *ammoniaques composées.*

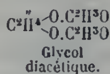
Éthers des glycols. — Ils résultent de la substitution de radicaux d'alcools ou d'acides à l'hydrogène des groupes OH. Sans

vouloir entrer ici dans des détails qui trouveront leur place plus loin, nous nous contenterons de citer quelques exemples :


Glycol monoéthylique.

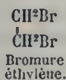

Glycol diéthylique.

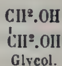

Glycol monoacétique.

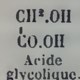

Glycol diacétique.

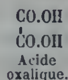
Acides diatomiques et bibasiques. — Considérons les acides qui se rattachent aux glycols et qui résultent de leur oxydation. Pour en définir le mode de formation et la constitution, il est nécessaire de développer la formule des carbures d'hydrogène qui constituent les radicaux de ces glycols. Prenons l'éthylène et le glycol éthylénique. Par oxydation, celui-ci peut donner deux acides résultant, le premier, de la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydrogène, le second de la substitution de deux atomes d'oxygène à quatre atomes d'hydrogène. Les formules suivantes expriment la constitution de tous ces composés :


Éthylène.


Bromure éthylène.


Glycol.


Acide glycolique.

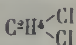

Acide oxalique.

Les acides glycolique et oxalique, qui résultent de l'oxydation du glycol, sont tous deux diatomiques, puisqu'ils dérivent d'un alcool diatomique. Mais le premier est monobasique, parce qu'il ne renferme qu'un seul atome d'hydrogène qui puisse être échangé contre un métal. Le second est bibasique, car il renferme deux atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. Cet hydrogène basique est celui qui fait partie d'un groupe $CO.OH = CO^2H$ (page 454). L'acide oxalique est formé de deux groupes CO^2H : il est bibasique. L'acide glycolique en renferme un seul : il est monobasique. L'hydrogène uni à l'oxygène du groupe $CH^2.OH$ est celui qu'on nomme *alcoolique.* Il peut être remplacé par un radical d'acide, mais il ne s'échange point facilement contre un métal. Tout corps qui renferme un groupe $CH^2.OH$ est un alcool ; tout corps qui renferme un groupe $CO.OH$ est un acide. Voilà les alcools et les acides définis par leur constitution. L'acide glycolique est à la fois acide et alcool, car il renferme à la fois le groupe $CO^2.OH$ et le groupe $CH^2.O$.

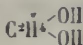
Il existe une série d'acides homologues avec l'acide glycolique,

une autre série homologue avec l'acide oxalique. Tous se rattachent à des alcools diatomiques supérieurs.

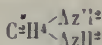
Ammoniaques diatomiques ou diamines. — On connaît aussi des alcaloïdes qui sont à ces alcools ce que l'éthylamine et ses homologues sont aux alcools monoatomiques. Telle est l'éthylène diamine. Ses relations avec le chlorure d'éthylène et le glycol sont exprimées par les formules suivantes :



Chlorure d'éthylène.



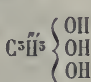
Glycol.



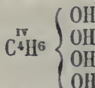
Éthylène-diamine.

Alcools d'atomicité supérieure. — Il existe des alcools d'atomicité supérieure. La glycérine, par exemple, est un alcool *triatomique*.

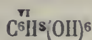
On y admet l'existence d'un radical (C^3H^5), qui est trivalent parce qu'il dérive du carbure saturé C^3H^8 par la soustraction de trois atomes d'hydrogène. Dans l'érythrite, alcool tétratomique, on admet l'existence d'un radical quadrivalent $(C^4H^6)^{IV} = C^4H^{10} - H^4$. Enfin, la matière sucrée neutre qu'on retire de la manne, et qui porte le nom de mannite, a été envisagée comme un alcool hexatomique. Elle a de nombreux congénères, parmi lesquels nous citerons d'autres matières sucrées, qui sont, comme elle, des alcools d'atomicité supérieure. Les formules suivantes expriment la composition et les fonctions de ces *alcools polyatomiques :*



Glycérine.



Érythrite.



Mannite.

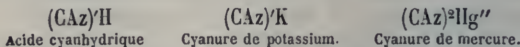
Un certain nombre de matières sucrées comme la glucose jouent en même temps le rôle d'aldéhydes : elles remplissent à la fois les fonctions d'alcools polyatomiques et d'aldéhydes.

Autour de tous ces corps viennent se grouper de nombreux dérivés, tels que des éthers, des acides, etc.

On voit par les développements qui précèdent que les hydrates neutres, qu'on nomme alcools, sont très importants par eux-mêmes et par les dérivés qui s'y rattachent, en quelque sorte, par des liens de parenté. De là les éléments d'une classification naturelle des substances organiques.

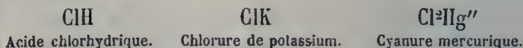
COMBINAISONS DU CYANOGÈNE

Gay-Lussac a nommé cyanogène le radical de l'acide prussique ou cyanhydrique que Scheele avait découvert en 1782. Ce radical est formé de 1 atome de carbone et de 1 atome d'azote. Dans l'acide cyanhydrique, il est uni à l'hydrogène; dans les cyanures, il est uni à des métaux :



$(CAz)'H$	$(CAz)'K$	$(CAz)^2Hg''$
Acide cyanhydrique	Cyanure de potassium.	Cyanure de mercure.

On peut comparer les combinaisons précédentes aux chlorures correspondants :



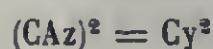
ClH	ClK	Cl^2Hg''
Acide chlorhydrique.	Chlorure de potassium.	Cyanure mercurique.

Le cyanure de potassium, chose remarquable, est isomorphe avec le chlorure de potassium.

Le cyanogène, formé d'un atome de carbone et d'un atome d'azote, joue donc dans les composés précédents un rôle analogue à celui du chlore. C'est un radical monoatomique. Et, de fait, l'azote trivalent ne peut saturer que trois des quatre valences qui résident dans un atome de carbone. Il en reste donc une qui est en quelque sorte disponible. De là le pouvoir du cyanogène $(\overset{IV}{C}\equiv\overset{'''}{Az})'$ de fonctionner comme un radical monoatomique.

Les composés du cyanogène dérivent tous du ferrocyanure de potassium ou prussiate de potasse dont nous indiquons ci-après la préparation.

CYANOGÈNE.



$$(CAz)^2 = Cy^2$$

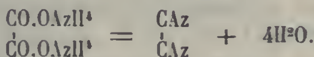
Modes de formation. — Le cyanogène se trouve en petite quantité dans les gaz des hauts fourneaux. L'azote et le carbone ne s'unissent d'ailleurs que très difficilement. Cette union directe a lieu en présence du potassium ou du carbonate de potassium. En effet, il se forme du cyanure de potassium lorsqu'on dirige un courant d'azote sur un mélange incandescent de charbon et de carbonate de potassium. Le rendement est plus abondant lorsqu'on

remplace l'azote par le gaz ammoniac. D'un autre côté, lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans un tube de porcelaine rempli de charbon incandescent, il se forme du cyanhydrate d'ammoniaque qui se condense en cristaux dans un récipient bien refroidi (Kuhlmann) :



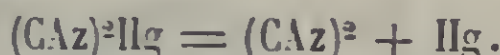
$$C + 2AzH^3 = CAzH,AzH^3 + H^2.$$

Le cyanogène se forme par déshydratation de l'oxalate d'ammonium, lorsqu'on traite ce sel par l'anhydride phosphorique. Cette réaction autorise à envisager le cyanogène comme le *nitrile* de l'acide oxalique :



$$\begin{matrix} CO.OAzH^4 \\ | \\ CO.OAzH^4 \end{matrix} = \begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix} + 4H^2O.$$

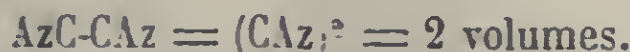
Préparation. — On chauffe du cyanure de mercure dans une petite cornue munie d'un tube de dégagement. Le mercure se volatilise et il se dégage un gaz que l'on recueille sur la cuve à mercure. Il reste dans la cornue une masse solide brune qui possède la même composition que le cyanogène et qu'on désigne sous le nom de *paracyanogène :*



$$(CAz)^2Hg = (CAz)^2 + Hg.$$

Composition et propriétés. — Le cyanogène est un gaz incolore, doué d'une forte odeur d'amandes amères. Il est coercible. Sous la pression de 4 atmosphères ou par un froid de — 25°, il se condense facilement en un liquide. Ce dernier a pu être solidifié. La densité du cyanogène est égale à 1,8064 par rapport à l'air. Rapportée à l'hydrogène, elle est = 26. C'est le cyanogène libre.

Il s'est séparé du mercure qui tapisse en petites gouttes la voûte de la cornue. L'atome de mercure était combiné avec deux groupes (CAz), qui sont demeurés unis l'un à l'autre, dans le gaz qui s'est dégagé. Celui-ci renferme CAz uni à CAz. Sa formule est :



$$AzC\text{-}CAz = (CAz)^2 = 2 \text{ volumes}.$$

2 volumes de ce gaz renferment donc 2 atomes de carbone et 2 atomes d'azote.

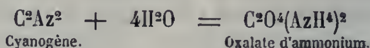
Cette composition peut se déduire de l'analyse eudiométrique.

Expérience. — J'introduis dans un eudiomètre à mercure 2 volumes de cyanogène et 4 volumes d'oxygène. Je fais passer l'étincelle électrique : une lumière pourpre éclate et le volume du gaz n'est pas changé. Et si je fais passer de la potasse caustique dans l'eudiomètre, les 6 volumes du mélange vont se réduire à 2.

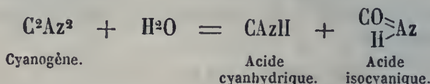
4 volumes de CO^2 se sont donc formés ;
2 volumes d'azote sont restés ;
2 volumes de cyanogène renferment donc le carbone contenu dans $2CO^2$, c'est-à-dire C^2 et Az^2.
C'est ce qu'on exprime en disant que la formule du cyanogène $C^2Az^2 = Cy^2$ répond à 2 volumes.

Au contact d'un corps enflammé, le cyanogène brûle à l'air avec une flamme pourpre, en donnant du gaz carbonique et de l'azote.

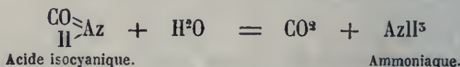
L'eau en dissout 4 fois 1/2 son volume. Abandonnée à elle-même, cette solution laisse déposer des flocons bruns. Elle retient en dissolution de l'urée, du carbonate d'ammoniaque, du cyanhydrate d'ammoniaque :



$$\underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2} + 4H^2O = \underset{\text{Oxalate d'ammonium.}}{C^2O^4(AzH^4)^2}$$



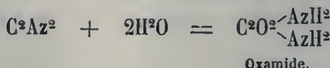
$$\underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2} + H^2O = \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Acide isocyanique.}}{{}^{CO}_{H}{>}Az}$$



$$\underset{\text{Acide isocyanique.}}{{}^{CO}_{H}{>}Az} + H^2O = CO^2 + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

L'ammoniaque formée dans cette dernière réaction s'unit, d'autre part, à une portion de l'acide isocyanique pour former de l'isocyanate d'ammonium qui se convertit en urée. (Voy. plus loin.)

Chose curieuse, en présence d'une très petite quantité d'aldéhyde, la décomposition du cyanogène par l'eau ne donne naissance, à peu de chose près, qu'à un seul produit, l'oxamide :



$$C^2Az^2 + 2H^2O = \underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2{<}^{AzH^2}_{AzH^2}}$$

Expérience. — Je chauffe dans une cloche courbe sur le mercure un fragment de potassium dans du gaz cyanogène. Une vive lumière se montre tout à coup. Le potassium devient incandes-

cent en s'unissant au cyanogène, et il se forme du cyanure de potassium :

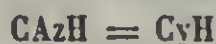


$$(CAz)^2 + K^2 = 2CAzK.$$

Dans cette réaction, le cyanogène entre en combinaison directe avec un métal. Il se comporte comme un corps simple, tel que le chlore.

Le paracyanogène que nous avons mentionné plus haut est un polymère du cyanogène. Lorsqu'on le chauffe brusquement au rouge obscur, il se transforme complètement en cyanogène gazeux.

ACIDE CYANHYDRIQUE.



$$CAzH = CyH$$

Préparation. — Gay-Lussac préparait l'acide cyanhydrique en chauffant le cyanure de mercure avec l'acide chlorhydrique.

Un procédé plus facile consiste à décomposer par l'acide sulfurique le prussiate de potasse ou ferrocyanure de potassium. On chauffe dans une cornue 8 parties de ce sel, en poudre, avec 9 parties d'acide sulfurique, préalablement étendu de 14 parties d'eau.

Le col de la cornue est dirigé en haut, de telle sorte que les vapeurs aqueuses s'y condensent, et que l'eau condensée reflue dans la cornue, tandis que les vapeurs de l'acide prussique, qui est très-volatil, viennent traverser d'abord un tube rempli de chlorure de calcium, et se condenser plus loin, dans un ballon récipient bien refroidi, dans lequel on introduit des fragments de chlorure de calcium. Celui-ci déshydrate entièrement l'acide cyanhydrique.

Propriétés. — Cet acide est un liquide incolore, limpide, très-volatil, doué d'une odeur pénétrante d'amandes amères. Sa densité est égale à 0,7058 à + 7°. Il bout à 26°,5. Il se prend à — 15° en une masse cristalline.

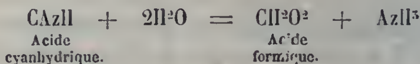
Il rougit à peine la teinture de tournesol. Au contact d'un corps incandescent, il s'enflamme et brûle avec une flamme blanche, légèrement teintée de violet.

Abandonné à lui-même à l'état de pureté, il ne se conserve pas. Il brunit, et finit par se convertir en une masse brune solide.

Il se dissout dans l'eau en toutes proportions.

Lorsqu'on mêle l'acide cyanhydrique avec son volume d'acide

chlorhydrique concentré, le mélange s'échauffe, et laisse déposer bientôt des cristaux abondants de sel ammoniac : l'eau mère renferme de l'acide formique :



$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + 2H^2O = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + AzH^3$$

L'acide cyanhydrique peut fonctionner vis-à-vis des hydracides comme une ammoniaque composée $Az(CH)'''$ (*formonitrile*). Il s'unit avec élévation de température aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, pour former des composés tels que $Az(CH)''',HCl$ et $Az(CH)''',HI$, comparables aux sels ammoniacaux. Dans ces composés cristallins, les bases anhydres peuvent déplacer l'acide cyanhydrique, comme elles déplacent l'ammoniaque dans les sels ammoniacaux : ainsi



$$Az(CH).HCl + 2AzH^3 = AzH^4Cl + CAzH,AzH^3.$$

L'oxyde de cuivre déplace de même l'acide cyanhydrique dans le bromhydrate de formonitrile.

Les acides oxygénés organiques ne s'unissent à l'acide cyanhydrique que difficilement et à une température élevée.

La connaissance de ces faits intéressants est due à M. Arm. Gautier.

L'acide cyanhydrique est le plus rapide et le plus redoutable des poisons. Une goutte déposée sur l'œil d'un lapin suffit pour faire périr cet animal, au bout de quelques instants, à la suite de convulsions terribles.

On caractérise l'acide cyanhydrique à l'aide des expériences suivantes :

Expériences. — 1° Je verse une solution d'acide cyanhydrique dans une solution d'azotate d'argent : il se forme un précipité blanc de cyanure d'argent. Convenablement séché, ce cyanure laisse dégager du cyanogène lorsqu'on le chauffe.

2° Dans un mélange de sulfate ferrique et de sulfate ferreux en solution, je verse une goutte d'acide cyanhydrique, puis un excès de potasse caustique. Il se forme un précipité épais et foncé que je traite par un excès d'acide chlorhydrique. Celui-ci dissout les hydrates ferrique et ferreux précipités et laisse du bleu de Prusse, qui colore fortement la liqueur.

CYANURES MÉTALLIQUES.

Nous n'en ferons connaître que les deux plus importants, savoir : le cyanure de potassium et le cyanure de mercure.

Cyanure de potassium, $CyK = CAzK$. — Pour le préparer, on chauffe au rouge, dans une cornue de grès, le ferrocyanure de potassium, préalablement desséché. Après le refroidissement, on épuise par l'alcool bouillant la masse noire qui reste dans la cornue. L'alcool laisse un dépôt noir formé de charbon et de carbure de fer. La solution alcoolique, évaporée dans le vide, abandonne du cyanure de potassium sous forme d'une masse blanche cristalline. Ce corps cristallise en cubes. Il possède une saveur caustique et un arrière-goût d'amandes amères. Il est très vénéneux. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Soumise à l'ébullition, sa solution aqueuse dégage de l'ammoniaque et se convertit en formiate de potassium. Cette réaction s'accomplit lentement à froid. Elle est analogue à celle que nous avons fait connaître page 472.

Chauffé avec du soufre, le cyanure de potassium se convertit en sulfocyanate (p. 490). L'iode se dissout abondamment dans une solution de cyanure de potassium : il se forme de l'iodure de potassium et de l'iodure de cyanogène qui se dépose en cristaux.

La solution de cyanure de potassium dissout les cyanures insolubles de zinc, d'argent, etc., pour former les cyanures doubles

Cyanure de mercure, $Cy^2Hg'' = (CAz)^2Hg''$. — Pour le préparer, on dissout de l'oxyde mercurique finement pulvérisé dans une solution aqueuse d'acide prussique, jusqu'à ce que l'odeur de celle-ci ait entièrement disparu, et en évitant d'ajouter un excès d'oxyde. Après concentration et refroidissement, on obtient des prismes incolores, anhydres, inaltérables à l'air et à la lumière. C'est le cyanure de mercure.

Il possède une saveur métallique et nauséabonde. Il se dissout dans 8 parties d'eau froide.

La chaleur le décompose en mercure et en cyanogène. Il se forme en même temps du paracyanogène.

La solution de cyanure de mercure dissout l'oxyde mercurique et forme avec lui une combinaison plus soluble que le cyanure et cristallisable en écailles incolores.

Expérience. — Dans une solution de cyanure de mercure je verse

une solution d'iodure de potassium; j'obtiens immédiatement un précipité en belles écailles nacrées, combinaison de cyanure de mercure et d'iodure de potassium $Cy^2Hg.KI$. (Cailliot.)

FERROCYANURES.

On désigne sous ce nom des composés renfermant à la fois du cyanogène et du fer intimement unis l'un à l'autre, de manière à former un radical complexe, capable de passer d'une combinaison dans une autre, par double décomposition. Ce radical, qu'on désigne sous le nom de ferrocyanogène, renferme un atome de fer bivalent uni à 6 groupes cyanogène CAz. Chacun de ces derniers représentant 1 valence, il est clair que le groupe :



$$(Cy^6{=}Fe)^{IV} + \text{ ou } Cy^6{:}Fe$$

dans lequel 2 valences sont échangées entre le fer et 2Cy, doit être quadrivalent : le ferrocyanogène peut donc se combiner avec 4 atomes d'un métal univalent tel que le potassium. Le composé important connu sous le nom de ferrocyanure de potassium ou prussiate jaune de potasse offre une telle constitution.

Ferrocyanure de potassium, $Cy^6FeK^4 + 3H^2O$. — On obtient ce sel en calcinant en vase clos des matières animales, telles que le sang, la corne, les débris de peau, avec du carbonate de potassium. On lessive par l'eau bouillante la masse calcinée qui contient du cyanure de potassium. On ajoute à cette lessive du sulfate ferreux et l'on évapore à cristallisation, ou bien on la fait bouillir avec du fer métallique qui s'y dissout avec dégagement d'hydrogène.

On peut aussi ajouter du fer au mélange des matières animales avec le carbonate de potassium et calciner le tout. Après le refroidissement, on pulvérise la masse et on l'épuise par l'eau bouillante. La solution renferme du ferrocyanure.

Convenablement concentrée, elle laisse déposer ce sel en cristaux jaunes. La forme de ces cristaux dérive d'un octaèdre à base carrée. Ils sont inaltérables à l'air, mais perdent 12,8 0/0 d'eau à 100°. Le sel anhydre est blanc.

Le ferrocyanure de potassium se dissout dans 2 parties d'eau bouillante et dans 4 parties d'eau froide. Il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe avec des corps riches en oxygène, tels

que le peroxyde de manganèse, on le convertit en isocyanate de potassium, le fer lui-même passant à l'état de peroxyde.

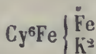
Fondu avec le soufre, il se convertit en sulfocyanate de potassium CAzSK.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne de l'oxyde de carbone pur. Il reste dans le résidu des sulfates ferreux, de potassium et d'ammonium.

Le ferrocyanure de potassium précipite un grand nombre de solutions métalliques. Voici la composition de quelques-uns de ces ferrocyanures insolubles, formés par double décomposition :

Ferrocyanure de zinc	$Cy^6Fe\ddot{Zn}^2$	précipité blanc.
Ferrocyanure de cuivre	$Cy^6Fe\ddot{Cu}^2$	précipité marron.
Ferrocyanure de plomb	$Cy^6Fe\ddot{Pb}^2$	précipité blanc.
Ferrocyanure d'argent	$Cy^6Fe\acute{Ag}^4$	précipité blanc.

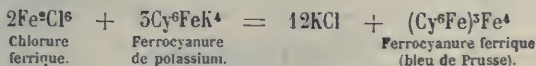
On sait que le ferrocyanure de potassium forme un précipié blanc bleuâtre dans les sels ferreux. Ce précipité renferme :



$$Cy^6Fe\left\{\begin{matrix}\ddot{Fe}\\ K^2\end{matrix}\right.$$

Il est identique avec le dépôt blanc-bleuâtre qui se forme lorsqu'on chaufte le ferrocyanure de potassium avec l'acide sulfurique étendu.

Bleu de Prusse $(Cy^6Fe)^3(Fe^2)^2$. — C'est le précipité bleu foncé qu'on obtient en versant une solution de ferrocyanure de potassium dans un sel ferrique :



$$\underset{\text{Chlorure ferrique.}}{2Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{3Cy^6FeK^4} = 12KCl + \underset{\text{Ferrocyanure ferrique (bleu de Prusse).}}{(Cy^6Fe)^3Fe^4}$$

Le bleu de Prusse du commerce se présente en morceaux ordinairement cubiques, offrant une belle couleur bleue et des reflets cuivrés.

Calciné au contact de l'air, il laisse un résidu de peroxyde de fer. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides faibles. L'acide oxalique le dissout; cette solution est employée comme encre bleue

FERRICYANURE DE POTASSIUM.

(PRUSSIATE ROUGE DE POTASSE.)



$$(Cy^6Fe)^2K^6$$

Ce beau sel, qui a été découvert par Léopold Gmelin, prend

naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de ferrocyanure de potassium. Il se forme du chlorure de potassium et du ferricyanure qui colore la liqueur en brun-vert foncé. Par l'évaporation, elle laisse déposer le nouveau sel, qu'on purifie par une seconde cristallisation. Le chlorure de potassium reste dans les eaux mères :

$$\underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{2(Cy^6FeK^4)} + Cl^2 = 2KCl + \underset{\text{Ferricyanure de potassium.}}{(Cy^6Fe)^2K^6}$$

Le ferricyanure de potassium forme de magnifiques prismes clinorhombiques, d'un beau rouge de rubis. Ces cristaux sont anhydres.

Ils renferment $Cy^{12}Fe^2.K^6$ On peut y admettre l'existence d'un radical hexatomique $Cy^{12}Fe^2$ formé par l'union de 2 radicaux ferrocyanogène : $(Cy^6Fe\text{-}FeCy^6)^{VI}$ = ferricyanogène.

Le ferricyanure de potassium se dissout dans 3,8 parties d'eau froide et dans une quantité moindre d'eau bouillante. La solution est d'un brun-jaune foncé. Elle ne précipite point les sels ferriques. Dans les sels ferreux elle donne un précipité bleu analogue au bleu de Prusse, et qu'on désigne sous le nom de *bleu de Turnbull* :

$$\underset{\text{Ferricyanure de potassium.}}{(Cy^6Fe)^2K^6} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{3SO^4Fe} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{3SO^4K^2} + \underset{\text{Ferricyanure ferreux (bleu de Turnbull).}}{(Cy^6Fe)^2Fe^3}$$

NITROFERROCYANURES.

Ces sels, qui ont été découverts par M. Playfair, prennent naissance par l'action de l'acide azotique sur certains ferrocyanures alcalins. Le plus connu est le *nitroferrocyanure de sodium*, qu'on nomme quelquefois *nitroprussiate de soude*.

On le prépare en oxydant par l'acide azotique étendu le ferrocyanure de potassium. En évaporant on obtient des cristaux d'azotate de potassium et un dépôt d'oxamide. L'eau mère, saturée par le carbonate de sodium, donne du nitroprussiate de sodium qui cristallise par l'évaporation, et qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

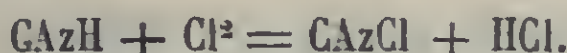
Ce sel se présente en gros prismes orthorhombiques, rouge de

rubis. Sa composition est représentée par la formule $Cy^5(AzO)Fe,Na^2 + 2H^2O$. Sa solution aqueuse, qui est d'un rouge-brun, donne dans les solutions des sulfures alcalins une coloration pourpre très-intense, mais fugace.

CHLORURES DE CYANOGÈNE.

On en connaît deux, un chlorure CyCl, liquide au-dessous de 15°,5, et un chlorure solide Cy^3Cl^3 : ces deux chlorures offrent un curieux exemple de polymérie.

Chlorure de cyanogène liquide, CyCl=CAzCl. — On le prépare en dirigeant un courant de chlore sur du cyanure de mercure, ou mieux, dans une solution aqueuse d'acide cyanhydrique, qu'on a soin de maintenir à la température de 0°. Il se forme de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène :



$$CAzH + Cl^2 = CAzCl + HCl.$$

En chauffant doucement la solution saturée de chlore, on en dégage du chlorure de cyanogène qu'on fait passer à travers un tube renfermant de l'oxyde de mercure, puis du chlorure de calcium, et que l'on condense dans un récipient refroidi. L'oxyde de mercure retient l'acide prussique non décomposé.

Convenablement purifié, le chlorure de cyanogène est un liquide incolore, doué d'une odeur très pénétrante et qui irrite fortement les yeux. Il bout à 15°,5. Il se solidifie à — 5° ou — 6°. Pur, il se conserve sans altération, mais, lorsqu'il renferme une trace de chlore, il se convertit bientôt en chlorure solide.

Chlorure de cyanogène solide, $Cy^3Cl^3 = C^3Az^3Cl^3$. — Ce corps résulte de la transformation polymérique que subit spontanément, dans certaines circonstances, le chlorure liquide. On peut l'obtenir aussi en exposant l'acide cyanhydrique à l'action du chlore au soleil.

C'est un corps solide, cristallisable en aiguilles jaunes brillantes ou en lamelles. Il fond à 140°. Il bout à 190°. Il est doué d'une odeur irritante particulière. L'eau bouillante le décompose immédiatement en acide chlorhydrique et en acide cyanurique :



$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène}}{C^3Az^3Cl^3} + 3H^2O = \underset{\text{Acide cyanurique}}{C^3Az^3(OH)^3} + 3HCl$$

Bromure et iodure de cyanogène. — Il existe un bromure et un iodure de cyanogène qui correspondent l'un et l'autre au chlorure liquide. Ils prennent naissance par l'action du brome ou de l'iode sur le cyanure de mercure. Ces corps simples décomposent le cyanure de mercure avec formation de bromure ou d'iodure de mercure, l'excès de brome ou d'iode s'unissant au cyanogène pour former un bromure ou un iodure de cyanogène.

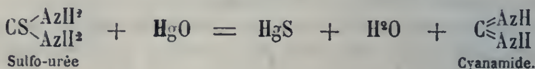
Le *bromure de cyanogène* CAzBr est solide et cristallise en cubes brillants. Il fond à + 4° et se vaporise déjà à + 15°.

L'*iodure de cyanogène* CAzI se sublime spontanément en belles aiguilles incolores, lorsqu'on place au fond d'un vase un mélange d'iode et de cyanure de mercure. Il se forme de l'iodure mercurique.

L'iodure de cyanogène est très volatil et vénéneux. Son odeur est pénétrante.

DÉRIVÉS AMIDÉS DU CYANOGÈNE.

Cyanamide, $CAz^2H^2 = C\begin{smallmatrix}\leqslant AzH \\ \leqslant AzH\end{smallmatrix}$. — Ce corps se forme par l'action de chlorure ou de bromure de cyanogène sur une solution éthérée d'ammoniaque. On l'obtient aussi en désulfurant par l'oxyde de mercure ou l'oxyde d'argent la sulfo-urée (page 491) :


$$CS\begin{smallmatrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{smallmatrix} + HgO = HgS + H^2O + C\begin{smallmatrix}\leqslant AzH \\ \leqslant AzH\end{smallmatrix}$$

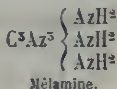
Sulfo-urée — Cyanamide.

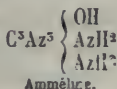
La cyanamide se présente en cristaux fusibles à 40°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le nitrate d'argent ammoniacal précipite de sa solution un composé argentique jaune CAz^2Ag^2. Sous l'influence des acides elle fixe de l'eau et se convertit en urée (page 486). Avec l'hydrogène sulfuré elle régénère la sulfo-urée :

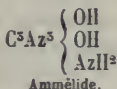

$$C\begin{smallmatrix}\leqslant AzH \\ \leqslant AzH\end{smallmatrix} + H^2S = CS\begin{smallmatrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{smallmatrix}$$

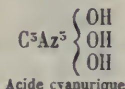
Mélamine, $C^3Az^6H^6$. — Lorsqu'on chauffe la cyanamide à 150°, elle se polymérise et se convertit en tricyanuramide. Ce dernier corps est connu sous le nom de *mélamine*. Il cristallise en octaèdres orthorhombiques brillants, solubles dans l'eau chaude, insolubles

dans l'alcool et dans l'éther. La mélamine peut s'unir aux acides pour former des sels. Lorsqu'on la fait bouillir avec des alcalis étendus ou des acides, elle se convertit successivement en décomposant une, deux ou trois molécules d'eau et avec dégagement d'une, de deux ou de trois molécules d'ammoniaque, en amméline, ammélide et acide cyanurique :


Mélamine.


Amméline.


Ammélide.


Acide cyanurique

Nous décrirons plus loin l'acide cyanurique qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :



$$C^3Az^3(AzH^2)^3 + 3H^2O = C^3Az^3(OH)^3 + 3AzH^3$$

Mélamine. Acide cyanurique.

GUANIDINE.



CH^5Az^3

Ce corps se rattache aux amides du cyanogène. On l'a obtenu d'abord par l'oxydation de la guanine retirée du guano : de là son nom. Depuis on l'a obtenu par synthèse à l'aide des réactions suivantes.

1° La guanidine se forme lorsqu'on chauffe à 100° de l'iodure de cyanogène ou de la cyanamide, en solution alcoolique, avec du sel ammoniac :

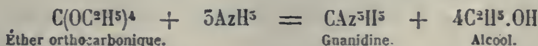


Cyanamide. Chlorhydrate de guanidine.

L'iodure de cyanogène donne d'abord de la cyanamide.

2° Elle se forme en petite quantité par l'action du gaz chloroxycarbonique sur l'ammoniaque (G. Bouchardat).

3° La guanidine prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'éther orthocarbonique ou sur la chloropicrine (page 499) :

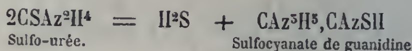


$$C(OC^2H^5)^4 + 3AzH^3 = CAz^3H^5 + 4C^2H^5.OH$$

Éther orthocarbonique. Guanidine. Alcool.

4° Le mode de formation qui est généralement mis à profit pour la préparation de la guanidine consiste à chauffer pendant long-

temps le sulfocyanate d'ammonium (page 490) de 180° à 190°. Il se forme de la sulfo-urée qui se dédouble en hydrogène sulfuré et en sulfocyanate de guanidine :



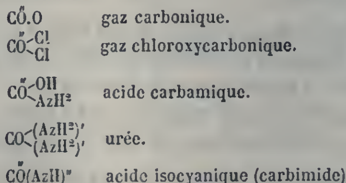
$$\underset{\text{Sulfo-urée.}}{2CSAz^2H^4} = H^2S + \underset{\text{Sulfocyanate de guanidine}}{CAz^3H^5,CAzSH}$$

Propriétés. — La guanidine se présente en cristaux déliquescents, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle possède une réaction fortement alcaline et attire l'acide carbonique de l'air. Elle forme avec les acides des sels cristallisables. Le nitrate CAz^3H^5,AzO^3H se précipite en lamelles lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique à une solution aqueuse de guanidine. Le carbonate $(CAz^3H^5)^2\ CO^3H^2$ cristallise en prismes quadratiques. Sa solution présente une réaction alcaline.

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE CARBONE

Le gaz oxyde de carbone joue le rôle d'un radical bivalent. Il est capable de fixer 1 atome d'oxygène pour former le gaz carbonique, 2 atomes de chlore pour former le gaz chloroxycarbonique ou phosgène.

Il peut aussi s'unir à 2 restes AzH^2 qui sont monoatomiques, parce qu'ils représentent de l'ammoniaque moins 1 atome d'hydrogène; enfin, il peut s'unir à un reste AzH, qui est diatomique, parce qu'il représente de l'ammoniaque moins 2 atomes d'hydrogène. Les combinaisons ainsi formées possèdent la constitution suivante :

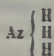


$\overset{''}{CO}.O$	gaz carbonique.
$\overset{''}{CO}\langle^{Cl}_{Cl}$	gaz chloroxycarbonique.
$\overset{''}{CO}\langle^{OH}_{AzH^2}$	acide carbamique.
$CO\langle^{(AzH^2)'}_{(AzH^2)'}$	urée.
$\overset{''}{CO}(AzH)''$	acide isocyanique (carbimide)

Les deux dernières combinaisons peuvent être envisagées comme dérivant de l'ammoniaque.

L'acide isocyanique dérive de 1 molécule d'ammoniaque par la

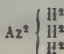
substitution du radical diatomique CO, qu'on a nommé carbonyle, à 2 atomes d'hydrogène :

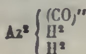




Acide isocyanique

L'urée dérive de 2 molécules d'ammoniaque par la substitution du radical carbonyle à 2 atomes d'hydrogène :





Urée

L'urée est donc la *diamide carbonique.*

ACIDE ISOCYANIQUE (CYANIQUE).

CO.AzH

Liebig et Wœhler ont obtenu cet acide en soumettant l'acide cyanurique à la distillation sèche. 1 molécule de cet acide, qui est un polymère de l'acide isocyanique, se dédouble en cette circonstance en 3 molécules d'acide isocyanique :



$$C^3O^3Az^3H^3 = 3CO.AzH$$

Acide cyanurique. Acide isocyanique.

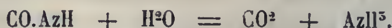
Ce dernier acide se condense à quelques degrés au-dessous de 0° en un liquide incolore, doué d'une odeur forte et irritante. Il est très peu stable. Dès qu'on le sort du mélange réfrigérant où il s'est condensé, il fait entendre, à quelques degrés au dessus de 0°, des pétillements et de légères explosions, et se convertit, par suite d'une transformation moléculaire, en une masse blanche amorphe qu'on nomme *cyamélide*. Ce dernier corps se forme d'ailleurs en même temps que l'acide cyanique par la distillation sèche de l'acide cyanurique.

Isocyanate de potassium, CO.AzK.— Pour préparer ce corps, on fait un mélange intime de 2 parties de ferrocyanure de potassium bien sec avec 1 partie de peroxyde de manganèse desséché et en poudre très fine. On introduit ce mélange dans une capsule en tôle à fond plat qu'on chauffe au rouge obscur. On remue continuellement la masse : on la voit alors noircir, puis entrer en demi-fusion; après le refroidissement, on la réduit en poudre et

on l'épuise à chaud par l'alcool à 80° centigrades. Les solutions alcooliques filtrées laissent déposer, en se refroidissant, le cyanate de potassium sous forme de cristaux lamelleux, transparents, anhydres.

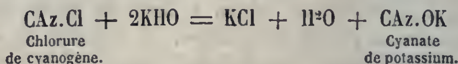
Ce sel est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool concentré froid.

Expérience. — Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse d'isocyanate de potassium : il se dégage du gaz carbonique avec une vive effervescence. La liqueur renferme du chlorure d'ammonium :



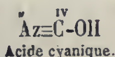
$$CO.AzH + H^2O = CO^2 + AzH^3.$$

Cyanate de potassium, CAz.OK. — Il existe un isomère de cet isocyanate de potassium : il se forme notamment par l'action du chlorure de cyanogène sur la potasse ; c'est le cyanate de potassium, découvert par M. Bannow :



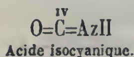
$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{CAz.Cl} + 2KHO = KCl + H^2O + \underset{\text{Cyanate de potassium.}}{CAz.OK}$$

L'hydrate correspondant à ce sel de potassium serait le véritable acide cyanique, dont M. Cloëz a découvert l'éther. Le composé actuellement connu sous le nom d'acide cyanique ne mérite pas ce nom. En effet, il ne représente pas un composé du cyanogène, mais une combinaison de l'oxyde de carbone, la *carbimide* (page 480). C'est l'*acide isocyanique* qui vient d'être décrit. Les formules suivantes rendent compte de cette curieuse isomérie :



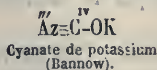
$$\overset{III}{Az}\equiv\overset{IV}{C}-OH$$

Acide cyanique.



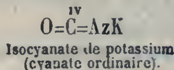
$$O=\overset{IV}{C}=AzH$$

Acide isocyanique.



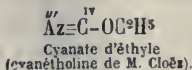
$$\overset{III}{Az}\equiv\overset{IV}{C}-OK$$

Cyanate de potassium (Bannow).



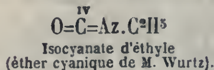
$$O=\overset{IV}{C}=AzK$$

Isocyanate de potassium (cyanate ordinaire).



$$\overset{III}{Az}\equiv\overset{IV}{C}-OC^2H^5$$

Cyanate d'éthyle (cyanétholine de M. Cloëz).

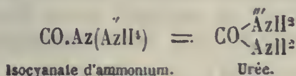


$$O=\overset{IV}{C}=Az.C^2H^5$$

Isocyanate d'éthyle (éther cyanique de M. Wurtz).

Isocyanate d'ammonium. — Ce sel se forme lorsqu'on dirige les vapeurs d'acide cyanique dans un ballon renfermant du

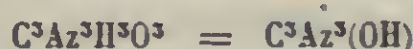
gaz ammoniac. C'est une masse solide, blanche, très soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse, traitée par l'acide chlorhydrique, dégage du gaz carbonique comme la solution de l'isocyanate de potassium. Lorsqu'on l'abandonne à lui-même pendant quelques jours, en solution aqueuse, ou qu'on fait bouillir cette solution, l'isocyanate d'ammonium se convertit en urée :



$$CO.Az(AzH^4) = CO<^{AzH^2}_{AzH^2}$$

Isocyanate d'ammonium. Urée.

ACIDE CYANURIQUE.

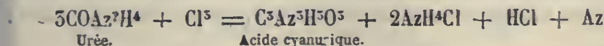


$$C^3Az^3H^3O^3 = C^3Az^3(OH)$$

Il prend naissance par l'action de l'eau sur le chlorure solide de cyanogène (page 477); par l'action de la chaleur sur l'urée (page 488); par l'action de l'acide acétique étendu sur une solution d'isocyanate de potassium : dans ce cas, il se précipite, au bout de quelque temps, du cyanurate acide de potassium, $C^3Az^3H^2KO^3$, dont l'acide chlorhydrique sépare de l'acide cyanurique.

Préparation. — On chauffe l'urée par petites portions, au bain d'huile, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque. Il reste une masse grise qu'on pulvérise et qu'on dissout dans la potasse étendue : la solution filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique fournit l'acide cyanurique sous forme d'un précipité blanc

Un second procédé consiste à décomposer l'urée par un courant de chlore sec, à la température de 130° à 140°. Il se dégage de l'azote et du gaz chlorhydrique et il reste un mélange d'acide cyanurique et de sel ammoniac qu'on sépare par l'eau froide. Le résidu est repris par l'eau bouillante qui laisse déposer l'acide cyanurique par le refroidissement :

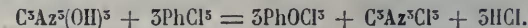


$$3COAz^2H^4 + Cl^3 = C^3Az^3H^3O^3 + 2AzH^4Cl + HCl + Az$$

Urée. Acide cyanurique.

Propriétés. — L'acide cyanurique se présente en petits cristaux blancs, solubles dans 40 p. d'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. De sa solution aqueuse bouillante il se dépose en prismes orthorhombiques qui renferment deux molécules d'eau de cristallisation. Fortement chauffé, il fournit l'acide iso-

cyanique (page 481). Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de cyanogène solide :



$$C^3Az^3(OH)^3 + 3PhCl^5 = 3PhOCl^3 + C^3Az^3Cl^3 + 3HCl.$$

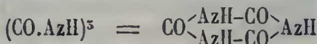
Par cette réaction et par son mode de formation avec le chlorure de cyanogène, l'acide cyanurique se rattache aux composés du cyanogène, relation qui est exprimée par la formule $C^3Az^3(OH)^3$.

Lorsqu'on le fait bouillir avec les acides concentrés, il se dédouble en acide carbonique et en ammoniaque :



$$C^3Az^3H^3O^3 + 3H^2O = 3CO^2 + 3AzH^3.$$

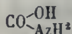
Cette réaction rappelle le dédoublement analogue que subit l'acide isocyanique (page 482) et rattache l'acide cyanurique à la carbimide. A ce point de vue l'acide cyanurique serait la tricarbimide :



$$(CO.AzH)^3 = CO\begin{matrix}\diagup AzH-CO \diagdown \\ \diagdown AzH-CO \diagup\end{matrix}AzH$$

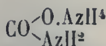
Il est donc possible que l'acide cyanurique puisse exister sous deux modifications isomériques. En tout cas il en est ainsi pour ses éthers. On connaît, en effet, l'éther triméthylique de l'acide cyanurique proprement dit, $C^3Az^3(O.CH^3)^3$, qui se forme par l'action du chlorure de cyanogène sur le méthylate de sodium et, d'un autre côté, les éthers de la tricarbimide ou acide isocyanurique, qui seront décrits plus loin.

ACIDE CARBAMIQUE.



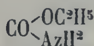
$$CO\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

Cet acide n'est pas connu à l'état de liberté. Son sel d'ammonium est ce qu'on nomme le carbonate d'ammoniaque anhydre ; son éther est l'uréthane ou éther carbamique, qui sera décrit plus loin :



$$CO\begin{matrix}\diagup O.AzH^4 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

Carbamate d'ammonium.

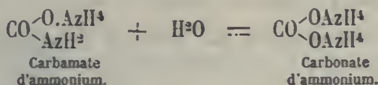


$$CO\begin{matrix}\diagup OC^2H^5 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

Uréthane

Lorsqu'on mêle sur la cuve à mercure 2 vol. de gaz ammoniac avec 1 vol. de gaz carbonique, on obtient une masse blanche, qui existe dans le carbonate d'ammoniaque du commerce et qui

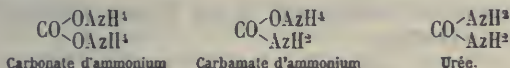
constitue le carbamate d'ammonium. A 60° ce corps se dissocie et se résout en ses éléments gazeux; une molécule de carbamate d'ammonium fournissant 4 vol. d'ammoniaque et 2 vol. de gaz carbonique. L'eau le convertit en carbonate d'ammonium :



$$CO\begin{matrix}\diagup O.AzH^4\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + H^2O = CO\begin{matrix}\diagup OAzH^4\\ \diagdown OAzH^4\end{matrix}$$

Carbamate d'ammonium. — Carbonate d'ammonium.

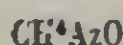
Le carbamate d'ammonium constitue la combinaison intermédiaire entre l'urée et le carbonate d'ammonium :



$$CO\begin{matrix}\diagup OAzH^4\\ \diagdown OAzH^4\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}\diagup OAzH^4\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

Carbonate d'ammonium — Carbamate d'ammonium — Urée.

URÉE.



CH^4AzO

Ce corps, entrevu par Rouelle le jeune en 1775, est le principe le plus abondant de l'urine, d'où Fourcroy et Vauquelin l'ont retiré à l'état de pureté en 1799. Wœhler a obtenu l'urée artificiellement en unissant l'acide isocyanique à l'ammoniaque :

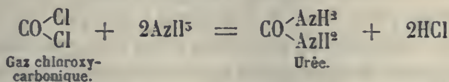


$$COAzH + H^3Az = CH^4Az^2O$$

Acide isocyanique. — Urée

Cette découverte, qui date de 1828, offre le premier exemple de la synthèse d'un corps organique. Voici d'autres modes de formation synthétique de l'urée :

1° Ce corps se forme par l'action du gaz chloroxycarbonique sur l'ammoniaque (Natanson) :



$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2AzH^3 = CO\begin{matrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + 2HCl$$

Gaz chloroxy-carbonique. — Urée.

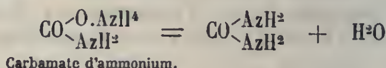
2° Par l'action de l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle :



$$CO\begin{matrix}\diagup O.C^2H^5\\ \diagdown O.C^2H^5\end{matrix} + 2AzH^3 = CO\begin{matrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + 2(C^2H^5.OH)$$

Carbonate d'éthyle — Urée. — Alcool

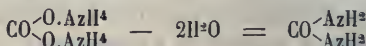
3° Lorsqu'on chauffe en vases clos, sous pression, le carbamate d'ammonium de 130 à 140°, il se forme de l'urée :



$$CO\begin{matrix}\diagup O.AzH^4 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + H^2O$$

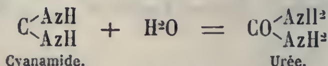
Carbamate d'ammonium.

Ces réactions démontrent que l'urée est l'amide de l'acide carbonique, c'est-à-dire la diamide carbonique. De fait, elle représente du carbonate d'ammonium neutre, moins 2 molécules d'eau :



$$CO\begin{matrix}\diagup O.AzH^4 \\ \diagdown O.AzH^4\end{matrix} - 2H^2O = CO\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

4° L'urée prend naissance par l'action de petites quantités d'acides sur la cyanamide :



$$C\begin{matrix}\diagup AzH \\ \diagdown AzH\end{matrix} + H^2O = CO\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

Cyanamide. Urée.

5° Enfin l'urée se forme lorsqu'on chauffe l'oxamide avec de l'oxyde mercurique (Williamson) :



$$C^2O^2\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + O = CO^2 + CO\begin{matrix}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

Oxamide. Urée.

Préparation. — 1° Pour retirer l'urée de l'urine on concentre celle-ci au bain-marie en consistance sirupeuse; on laisse refroidir et l'on ajoute un excès d'acide azotique froid. La liqueur se prend en une masse de cristaux qui sont ordinairement colorés en jaune-brun. On les fait égoutter, on les lave à l'eau glacée, puis on les redissout dans l'eau chaude, et l'on ajoute à la solution du charbon animal lavé à l'acide chlorhydrique. On chauffe au bain-marie pendant quelques instants, puis on filtre. Par le refroidissement on obtient des cristaux incolores d'azotate d'urée.

On les délaye dans l'eau, et l'on ajoute peu à peu une solution concentrée de carbonate de potassium jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Il se dégage du gaz carbonique et il se forme de l'azotate de potassium. L'urée est mise en liberté. On évapore la liqueur à siccité au bain-marie et l'on épuise le résidu par l'alcool absolu. L'urée se dissout, l'azotate de potassium reste. La solution alcoolique étant concentrée, l'urée cristallise.

2° On prépare de l'isocyanate de potassium en chauffant sur une

plaque de tôle 28 parties de ferrocyanure de potassium bien sec et 14 parties de peroxyde de manganèse, ainsi que nous l'avons indiqué page 48. On pulvérise grossièrement la masse refroidie, et on l'épuise par l'eau froide, qui dissout l'isocyanate de potassium. A la liqueur filtrée on ajoute 20 parties de sulfate d'ammonium, et l'on évapore à siccité, au bain-marie. Le résidu est épuisé par l'alcool bouillant qui dissout l'urée et laisse du sulfate de potassium.

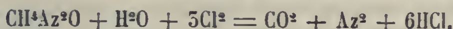
Dans cette opération, l'isocyanate de potassium et le sulfate d'ammonium forment, par double décomposition, du sulfate de potassium et de l'isocyanate d'ammonium qui se convertit en urée.

Propriétés. — L'urée se sépare de sa solution aqueuse en longs prismes aplatis et striés. La solution alcoolique la laisse quelquefois déposer en prismes à base carrée.

Ces cristaux sont incolores; ils possèdent une saveur fraîche. Ils se dissolvent dans leur poids d'eau à 15° et dans 5 parties d'alcool froid, d'une densité de 0,816. Ils sont très peu solubles dans l'éther.

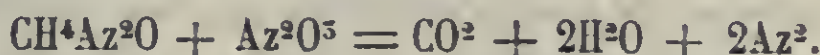
Lorsqu'on ajoute une solution d'urée à une solution concentrée de chlorure de chaux ou d'hypobromite alcalin, il se produit immédiatement un abondant dégagement de gaz, mélange d'azote et de gaz carbonique. L'urée se détruit entièrement.

La solution aqueuse de chlore agit comme le chlorure de chaux :



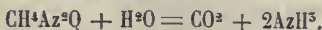
$$CH^4Az^2O + H^2O + 3Cl^2 = CO^2 + Az^2 + 6HCl.$$

L'acide azoteux détruit instantanément l'urée en formant de l'eau, du gaz carbonique et de l'azote :



$$CH^4Az^2O + Az^2O^3 = CO^2 + 2H^2O + 2Az^2.$$

Lorsqu'on chauffe une solution d'urée à 140° dans un tube scellé, elle se dédouble : absorbant les éléments de l'eau, elle se convertit en carbonate d'ammoniaque :

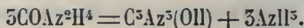


$$CH^4Az^2O + H^2O = CO^2 + 2AzH^3.$$

Cette transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque s'accomplit spontanément dans l'urine ancienne, sous l'influence d'un ferment spécial (Van Tieghem, Musculus.)

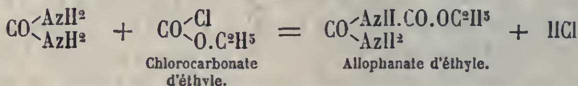
L'urée fond à 120°. Lorsqu'on la porte rapidement à une température plus élevée, elle dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu blanc qui est formé principalement d'*acide cyanurique*

(page 483). Comme produits accessoires, il se forme aussi de l'ammélide et du biuret (page 489) :



$$3COAz^2H^4 = C^3Az^3(OH) + 3AzH^3.$$

Lorsqu'on chauffe l'urée avec l'éther chloroxycarbonique (page 526), il se forme de l'*éther allophanique* :



$$CO\begin{matrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown O.C^2H^5\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup AzH.CO.OC^2H^5\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + HCl$$

Chlorocarbonate d'éthyle. — Allophanate d'éthyle.

Liebig, qui a découvert ce corps, l'avait obtenu en dirigeant des vapeurs d'acide isocyanique dans l'alcool absolu. L'allophanate d'éthyle cristallise en prismes brillants solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, fusibles à 190°-191°. C'est une urée substituée qui représente de l'urée dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le reste $CO.OC^2H^5$.

Combinaisons de l'urée avec les acides. — Si l'on verse de l'acide azotique dans une solution concentrée d'urée, la liqueur se prend en une masse de cristaux blancs, lamelleux, qui sont de l'azotate d'urée, CH^4Az^2O, AzO^3H.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils rougissent fortement le tournesol. Ils se décomposent à 140° en dégageant une grande quantité de gaz.

On connaît aussi un chlorhydrate d'urée, CH^4Az^2O,HCl, et un oxalate d'urée, $2CH^4Az^2O, C^2H^2O^4 + 2H^2O$. Ce dernier sel se précipite en petits cristaux incolores et grenus, lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'acide oxalique à une solution concentrée d'urée.

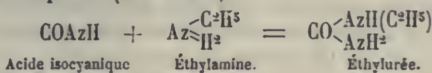
Combinaisons de l'urée avec les oxydes et avec les sels. — Il existe plusieurs combinaisons d'urée et d'oxyde mercurique. Elles prennent naissance soit par l'action directe de l'oxyde mercurique sur l'urée qui dissout cet oxyde, soit par la réaction du sublimé corrosif ou de l'azotate mercurique sur l'urée, qui est précipitée par ces deux sels.

L'oxyde d'argent, récemment précipité se convertit, dans une solution d'urée, en une poudre grise, combinaison d'urée et d'oxyde d'argent.

Parmi les combinaisons que l'urée peut former avec divers sels, la plus importante résulte de l'action du chlorure de sodium sur ce corps. Ce sont des cristaux incolores, appartenant au type du prisme clinorhombique et renfermant $CH^4Az^2O + NaCl + H^2O$.

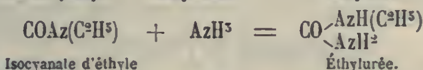
URÉES COMPOSÉES.

On désigne sous le nom d'*urées composées* ou *substituées* des combinaisons qui dérivent de l'urée par la substitution de divers radicaux alcooliques à l'hydrogène. On les obtient soit en faisant réagir l'acide cyanique sur les ammoniaques composées, soit en traitant les éthers cyaniques par l'ammoniaque ou par les ammoniaques composées (Ad. Wurtz) :



$$COAzH + Az{<}^{C^2H^5}_{H^2} = CO{<}^{AzH(C^2H^5)}_{AzH^2}$$

Acide isocyanique — Éthylamine. — Éthylurée.



$$COAz(C^2H^5) + AzH^3 = CO{<}^{AzH(C^2H^5)}_{AzH^2}$$

Isocyanate d'éthyle — Éthylurée.

Voici la nomenclature et la composition des principales urées composées :

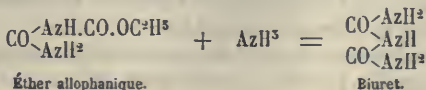
CH^4Az^2O	urée.
$CH^3(CH^3)Az^2O$	méthylurée.
$CH^3(C^2H^5)Az^2O$	éthylurée.
$CH^2(C^2H^5)^2Az^2O$	diéthylurée.
$CH(C^2H^5)^3Az^2O$	triéthylurée.
$CH^3(C^5H^{11})Az^2O$	amylurée.
$CH^3(C^6H^5)Az^2O$	phénylurée.
$CH^2(C^6H^5)^2Az^2O$	diphénylurée.

Parmi les corps qui présentent avec l'urée des relations intéressantes, nous ne ferons que mentionner ici un isomère de l'urée, l'*isuret*, qui prend naissance par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'hydroxylamine ou oxyammoniaque (page 157), et l'hydroxylurée ou urée oxydée  $CO{<}^{AzH(OH)}_{AzH^2}$, qui se forme par l'action de l'acide isocyanique sur l'hydroxylamine.

BIURET.

$C^2H^5Az^3O^2$

Le biuret est l'amide allophanique (page 488) et prend naissance lorsqu'on chauffe l'éther allophanique avec de l'ammoniaque aqueuse à 100° :



$$CO{<}^{AzH.CO.OC^2H^5}_{AzH^2} + AzH^3 = \begin{matrix} CO{<}^{AzH^2} \\ \quad {>}AzH \\ CO{<}_{AzH^2} \end{matrix}$$

Éther allophanique. — Biuret.

Il se forme aussi par l'action de la chaleur sur l'urée (page 488).

Le biuret cristallise en aiguilles minces ou en mamelons qui renferment une molécule d'eau. En présence de la potasse, sa solution aqueuse dissout l'oxyde cuivrique avec une belle couleur rouge violet.

Aux combinaisons organiques de l'oxyde de carbone nous rattacherons les corps suivants, dans lesquels on peut admettre l'existence du sulfocarbonyle CS analogue au carbonyle CO.

SULFOCYANATE DE POTASSIUM.

CS.AzK

Ce sel, qu'on nomme quelquefois sulfocyanure de potassium, répond à l'isocyanate. L'atome d'oxygène de celui-ci s'y trouve remplacé par un atome de soufre.

Pour le préparer, on chauffe au rouge obscur, dans un matras luté ou dans un creuset, un mélange de 2 parties de ferrocyanure de potassium avec une partie de fleur de soufre. Après le refroidissement, on dissout la masse dans l'eau, on filtre et l'on ajoute à la liqueur du carbonate de potassium tant qu'il se forme un précipité de carbonate ferreux. On filtre de nouveau, on évapore à siccité. On épuise le résidu par l'alcool et l'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée.

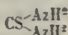
Le sulfocyanate de potassium cristallise en longs prismes striés qui ressemblent au salpêtre, ou en aiguilles terminées par un pointement à 4 faces. Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La solution de sulfocyanate de potassium produit dans les sels ferriques une coloration rouge de sang intense, due à la formation d'un sulfocyanate ferrique.

Sulfocyanate d'ammonium, $CS.Az(AzH^4)$. — Ce corps correspond à l'isocyanate d'ammonium. On le rencontre dans les eaux de purification du gaz de l'éclairage. Lorsqu'on le chauffe à 170°, il se convertit en sulfo-urée. (Reynolds.)

Les sulfocyanates présentent une isomérie toute semblable à celle qui a été signalée pour les cyanates (page 482).

SULFO-URÉE OU SULFOCARBAMIDE.



La sulfo-urée, qui a été découverte par M. Reynolds, se forme par transposition moléculaire du sulfocyanate d'ammonium comme l'urée se forme par la transformation de l'isocyanate d'ammonium :



Elle prend aussi naissance par la fixation directe de l'hydrogène sulfuré sur la cyanamide (page 478).

La sulfo-urée se présente tantôt en fines aiguilles soyeuses, tantôt en gros prismes orthorhombiques. Elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Sa saveur est amère, sa réaction neutre. Elle fond à 149°. Chauffée avec de l'eau à 140°, elle se convertit de nouveau en sulfocyanate d'ammonium. Elle forme des sels cristallisables avec les acides. Traitée par l'acide mercurique, elle se convertit en cyanamide (page 478).

ALCOOLS MONOATOMIQUES ET DÉRIVÉS.

Les composés que nous allons étudier font partie de la grande classe des alcools. Ce sont des hydrates neutres, dérivant de carbures d'hydrogène par la substitution du groupe oxhydryle OH à un atome d'hydrogène. Parmi ces corps, les plus importants sont ceux qui se rattachent à l'alcool ordinaire ou hydrate d'éthyle, et dont nous avons indiqué la série page 455. L'esprit de bois ou hydrate de méthyle est le terme le plus simple de cette série. En étudiant ses combinaisons, en 1835, MM. Dumas et Péligot ont, les premiers, appelé l'attention sur la fonction « alcool ».

COMBINAISONS MÉTHYLIQUES.

On peut y admettre l'existence d'un radical CH^3 auquel on a donné le nom de méthyle. L'esprit de bois est l'hydrate, le gaz des marais est l'hydrure de méthyle (méthane). A cet hydrure correspondent un chlorure, un bromure, un iodure. Le chloroforme est

le chlorure de méthyle dichloré, ou l'hydrure de méthyle trichloré. A l'hydrate de méthyle se rattachent les sels de méthyle ou éthers méthyliques, qui résultent de l'action des acides sur ce corps et qui sont à l'hydrate de méthyle ce que les sels de potassium sont à l'hydrate de potassium. Ce sont les éthers méthyliques composés. Les formules suivantes feront comprendre les relations qui existent entre tous ces corps :

CH^3H	$\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\!>\!O$
Hydrure de méthyle (méthane)	Hydrate de méthyle.
CH^3Cl	$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!O$
Chlorure de méthyle	Oxyde de méthyle
$CHCl^3$	$\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\!>\!O$
Chloroforme.	Acétate de méthyle.

Nous décrirons ces combinaisons d'une manière très-sommaire.

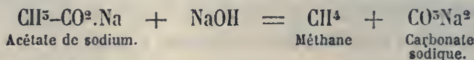
MÉTHANE OU HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ.

(GAZ DES MARAIS.)


CH^4

Le gaz inflammable qui se dégage de la vase des marais est l'hydrogène protocarboné impur. Le même gaz fait souvent irruption dans les galeries de mines de houille. C'est le *grisou* ou *feu terrou* des mineurs. Le méthane se produit artificiellement par l'action d'un excès d'alcali sur l'acide acétique. (Persoz, Dumas.)

Préparation. — Pour le préparer, on chauffe fortement, dans une cornue ou dans un ballon de verre muni d'un tube de dégagement, 1 partie d'acétate de sodium sec et 1 partie de soude caustique. On recueille sur la cuve à eau le gaz qui se dégage


$$\underset{\text{Acétate de sodium.}}{CH^3\text{–}CO^2.Na} + NaOH = \underset{\text{Méthane}}{CH^4} + \underset{\text{Carbonate sodique.}}{CO^3Na^2}$$

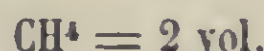
Propriétés. — Le méthane est incolore, inodore. Sa densité est égale à 0,559. Il est très-peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool. Il brûle à l'air avec une flamme jaune moins éclairante que celle du gaz éthylène ou hydrogène bicarboné. Un mélange de gaz des marais et d'oxygène détone avec violence au contact d'une bougie allumée ou d'une étincelle électrique.

Expérience. — J'introduis dans un eudiomètre à mercure 2 volumes de gaz des marais et 4 volumes de gaz oxygène, et je fais passer l'étincelle électrique. Une vive lumière éclate. Après la combustion, je constate que le mercure est remonté dans l'eudiomètre et que le volume du gaz est réduit au tiers (2 volumes). Si j'introduis de la potasse caustique, tout le gaz est absorbé. 2 volumes de gaz méthane produisent donc en brûlant 2 volumes de gaz carbonique et consomment 4 volumes d'oxygène. Cette expérience permet d'établir la composition du gaz méthane.

En effet, 2 volumes de gaz carbonique renferment 2 volumes d'oxygène unis à 1 volume (1 atome) de carbone; celui-ci était contenu dans les deux volumes de gaz méthane.

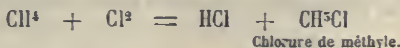
Les deux autres volumes d'oxygène consommés ont été employés à former de l'eau avec 4 volumes d'hydrogène. Ceux-ci étaient donc contenus dans les deux volumes de gaz méthane.

On en conclut que ce gaz renferme, en deux volumes, 1 atome de carbone et 4 atomes d'hydrogène :

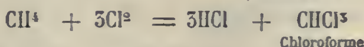


$$CH^4 = 2 \text{ vol.}$$

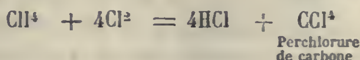
Un mélange de chlore et de méthane fait explosion lorsqu'il est frappé par la lumière solaire. A la lumière diffuse, l'action est moins vive, surtout si l'on a soin d'ajouter un gaz inerte, tel que le gaz carbonique. Il se forme alors du chlorure de méthyle et, en présence d'un excès de chlore, du chloroforme, finalement du perchlorure de carbone :



$$CH^4 + Cl^2 = HCl + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl}$$



$$CH^4 + 3Cl^2 = 3HCl + \underset{\text{Chloroforme}}{CHCl^3}$$



$$CH^4 + 4Cl^2 = 4HCl + \underset{\text{Perchlorure de carbone}}{CCl^4}$$

On voit que dans ces réactions le chlore *se substitue* à l'hydrogène atome par atome.

Inversement, lorsqu'on soumet le chloroforme ou le perchlorure de carbone à l'action de l'hydrogène naissant, on peut réaliser une *substitution inverse* et convertir ces corps chlorés en méthane. Pour cela, il suffit de les mettre en contact avec l'amalgame de

sodium et l'eau. Celle-ci, en se décomposant par l'action du sodium, constitue une source d'hydrogène (Melsens) :



$$CHCl^3 + 3H^2 = 3HCl + CH^4.$$

HYDRATE DE MÉTHYLE OU ALCOOL MÉTHYLIQUE.

(ESPRIT DE BOIS.)



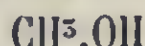
$$CH^4O = CH^3.OH$$

Les produits de la distillation du bois renferment environ 1 p. 100 d'un liquide spiritueux, qui a été découvert en 1812 par Taylor et désigné sous le nom d'esprit de bois. On l'isole par plusieurs distillations et rectifications sur la chaux, car, étant plus volatil que les autres produits, il passe le premier.

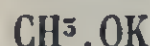
A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur spiritueuse. Il bout à 66°,5. Densité à 0° = 0,8142. (Dumas et Péligot.)

Il est inflammable et brûle avec une flamme peu éclairante. Il est miscible à l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il dissout la baryte caustique et forme avec elle une combinaison définie. Avec le chlorure de calcium il forme un composé cristallin, $CaCl^2 + 4CH^4O$.

Le potassium et le sodium réagissent énergiquement sur l'esprit de bois. Le métal se dissout avec dégagement d'hydrogène et formation d'un méthylate de potassium ou de sodium :



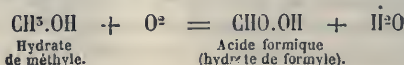
$CH^3.OH$
Hydrate de méthyle.



$CH^3.OK$
Méthylate de potassium

Expérience. — Qu'on abandonne, sous une cloche, de l'alcool méthylique, en présence de quelques verres de montre remplis de noir de platine, de telle sorte que les vapeurs d'esprit de bois arrivent au contact de ce métal mélangées d'air, on pourra constater bientôt que le liquide sera devenu fortement acide.

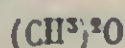
C'est de l'acide formique qui a pris naissance dans ces conditions par l'oxydation lente de l'esprit de bois (Dumas et Péligot) :



$$CH^3.OH + O^2 = CHO.OH + H^2O$$

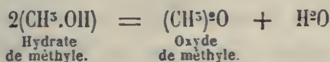
Hydrate de méthyle. — Acide formique (hydrate de formyle).

OXYDE DE MÉTHYLE.



$(CH^3)^2O$

Lorsqu'on chauffe l'alcool méthylique avec deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz incolore qui est l'oxyde de méthyle :



$$\underset{\text{Hydrate de méthyle.}}{2(CH^3.OH)} = \underset{\text{Oxyde de méthyle.}}{(CH^3)^2O} + H^2O$$

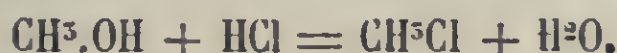
Ce gaz résulte donc de la déshydratation de l'hydrate de méthyle. Il est à l'alcool méthylique ce que l'éther ordinaire est à l'alcool éthylique (esprit-de-vin).

Il est incolore, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau. Soumis à un froid très-intense, il se liquéfie.

CHLORURE, BROMURE ET IODURE DE MÉTHYLE.

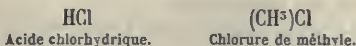
Ces composés peuvent être envisagés comme du gaz des marais dont 1 atome d'hydrogène aurait été remplacé par 1 atome de chlore, de brome ou l'iode.

Ils prennent naissance par l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique concentrés sur l'esprit de bois :



$$CH^3.OH + HCl = CH^3Cl + H^2O.$$

De fait, ces corps dérivent de ces hydracides par la substitution du groupe méthyle à l'atome d'hydrogène :



$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} \qquad \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{(CH^3)Cl}$$

Le *chlorure de méthyle* est un gaz incolore, doué d'une odeur agréable. Exposé à un froid très-intense, il se condense en un liquide qui bout à — 22°. Lorsqu'on le chauffe pendant longtemps avec une solution concentrée de potasse caustique, il se convertit en alcool méthylique.

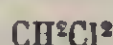
Le *bromure de méthyle*, CH^3Br, est un liquide incolore qui bout à + 13°.

L'*iodure de méthyle*, CH^3I, bout à 43°. Densité à 0°=2,1992. On l'obtient en introduisant peu à peu de l'iode dans un mélange de

phosphore amorphe et d'esprit de bois et distillant ensuite. On précipite le liquide distillé par l'eau; on sépare la couche dense, on la dessèche sur le chlorure de calcium et l'on rectifie.

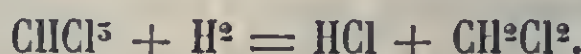
CHLORURE DE MÉTHYLÈNE.

(CHLORURE DE MÉTHYLE MONOCHLORÉ.)



CH^2Cl^2

C'est un des produits de l'action du chlore sur le chlorure de méthyle. Il se forme aussi par l'action du chlore sur l'iodure de méthyle ou sur l'iodure de méthylène, CH^2I^2. Enfin, on peut l'obtenir, par substitution inverse, en réduisant le chloroforme par le zinc et l'ammoniaque :



$$CHCl^3 + H^2 = HCl + CH^2Cl^2.$$

Le chlorure de méthylène est un liquide incolore qui bout à 40°. Sa densité à 0° est = 1,36.

IODURE DE MÉTHYLÈNE.



CH^2I^2

Lorsqu'on chauffe le chloroforme avec un grand excès d'acide iodhydrique, il se forme de l'iodure de méthylène en vertu de la réaction suivante :



$$CHCl^3 + 4HI = CH^2I^2 + I^2 + 3HCl.$$

Le même iodure prend naissance par la réaction de l'éthylate de sodium (page 510) sur l'iodoforme.

C'est un liquide dense, insoluble dans l'eau, qui se colore à la lumière.

Il bout à 182° avec décomposition partielle. Chauffé avec du sodium, il donne les polymères du méthylène qui n'existe pas à l'état de liberté.

CHLOROFORME.



$CHCl^3$

Ce corps important a été découvert en 1831 par Soubeiran et Liebig.

Pour le préparer, on distille de l'alcool ou de l'esprit de bois

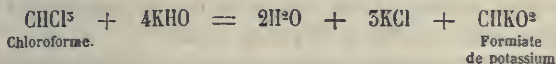
avec un mélange de chlorure de chaux et de chaux caustique. Le liquide distillé est formé de deux couches, dont l'inférieure est du chloroforme impur. On le sépare, on le lave à l'eau, puis avec une solution de carbonate de potassium, et on le rectifie sur le chlorure de calcium.

Le chloroforme est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur éthérée particulière et des plus suaves. Sa densité est égale à 1,525 à 0°. Il bout à 60°,8. Il ne s'enflamme pas au contact d'une allumette ou d'une bougie.

Très-peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout lui-même le soufre, le phosphore, l'iode, les corps gras, les résines, un grand nombre d'alcaloïdes, et, en général, les matières organiques très-riches en carbone.

Le chlore le convertit, par une action prolongée, en perchlorure de carbone CCl^4 (page 499).

Une solution alcoolique de potasse le décompose, à l'ébullition, en formiate et en chlorure :



$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + 4KHO = 2H^2O + 3KCl + \underset{\text{Formiate de potassium}}{CHKO^2}$$

Lorsqu'on fait bouillir le chloroforme avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium, il se forme du chlorure de sodium et une combinaison éthérée, $CH(OC^2H^5)^3$, dans laquelle 3 groupes oxéthyle, OC^2H^5, remplacent les 3 atomes de chlore du chloroforme (Kay).



$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{3C^2H^5ONa} = 3NaCl + \underset{\text{Éther de Kay.}}{CH(OC^2H^5)^3}$$

Chauffé à 180° avec de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, le chloroforme donne du cyanure d'ammonium et du sel ammoniac. Cette transformation a déjà lieu à 100° en présence de la potasse caustique :



$$CHCl^3 + 5AzH^3 = CAz.AzH^4 + 3(AzH^4Cl).$$

Le chloroforme réagit d'une façon très-remarquable sur les phénols en présence d'un alcali comme la soude ou la potasse. Il se forme des aldéhydes aromatiques. Cette réaction, due à Reimer, sera décrite plus loin (voy. Phénol).

Chauffé avec une solution alcoolique d'éthylamine, le chloro-

forme, en présence de la potasse, donne de l'éthylcarbylamine (page 518). Une réaction semblable s'accomplit avec d'autres alcaloïdes analogues à l'éthylamine : elle est caractéristique des amines primaires (Hofmann).

Le chloroforme est très-employé en chirurgie comme agent anesthésique. On l'emploie généralement en inhalations, qui amènent bientôt l'insensibilité et l'abolition du mouvement.

IODOFORME.


CHI^3

L'iodoforme prend naissance par l'action simultanée de l'iode et d'un alcali sur l'alcool et sur beaucoup d'autres substances organiques. Pour le préparer on dissout dans 10 p. d'eau 2 parties de carbonate de sodium cristallisé, on ajoute 1 p. d'alcool et l'on chauffe vers 80°, puis on introduit dans la solution, par petites portions, 1 p. d'iode. L'iodoforme se sépare en paillettes jaunes. L'eau mère, additionnée de potasse et d'alcool, en fournit une nouvelle quantité si l'on y fait passer du chlore.

L'iodoforme cristallise en lames jaunes, brillantes, hexagonales, qui prennent quelquefois de grandes dimensions.

Il possède une odeur particulière, qui rappelle celle du safran. Il fond à 119°. Il n'est pas distillable, mais il possède à 100° une tension de vapeur suffisante pour se volatiliser avec la vapeur d'eau. Insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. L'acide iodhydrique le convertit, à chaud, en iodure de méthylène avec séparation d'iode :


$$CHI^3 + HI = CH^2I^2 + I^2.$$

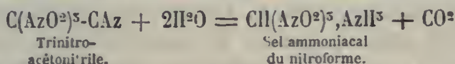
Ce réactif se comporte, dans ce cas comme dans beaucoup d'autres, comme un agent réducteur.

NITROFORME.


$CH(AzO^2)^3$

Ce corps est le trinitrométhane, c'est-à-dire du méthane CH^4 dans lequel trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois groupes azotyle (AzO^2). Il prend naissance en petite quantité par l'action de

l'acide nitrique sur divers composés organiques. Il se forme aussi lorsqu'on fait bouillir le trinitro-acétonitrile (page 501) avec de l'eau :



$$C(AzO^2)^3\text{-}CAz + 2H^2O = CH(AzO^2)^3,AzH^3 + CO^2$$

Trinitro-acétonitrile. — Sel ammoniacal du nitroforme.

De la combinaison ammoniacale formée dans cette réaction l'acide sulfurique sépare le nitroforme à l'état d'une huile incolore, épaisse, qui se prend au-dessous de + 15° en cristaux cubiques.

Le nitroforme est assez soluble dans l'eau. Chauffé brusquement, il détone.

Il joue le rôle d'un acide énergique. L'unique atome d'hydrogène qu'il renferme devient fortement basique en raison du voisinage de trois groupes azotyle. On a décrit un sel de potassium, $C(AzO^2)^3 K$.

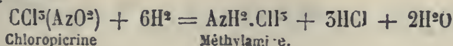
CHLOROPICRINE.



$CCl^3(AzO^2)$

La chloropicrine, qui est connue depuis longtemps, représente du chloroforme dans lequel l'atome d'hydrogène est remplacé par un groupe AzO^2. Elle se forme par l'action de l'acide nitrique sur un grand nombre de substances organiques chlorées, telles que le chloral. D'un autre côté, en faisant réagir le chlore ou le chlorure de chaux sur des composés nitrogénés comme l'acide picrique, le fulminate de mercure, etc., on obtient pareillement de la chloropicrine. Pour la préparer on distille du chlorure de chaux, réduit en bouillie avec de l'eau, avec une solution saturée d'acide picrique (trinitrophénique). La chloropicrine passe avec les vapeurs d'eau.

C'est un liquide incolore doué d'une odeur très irritante et excitant le larmoiement au plus haut degré. Sa densité est = 1,665. Elle bout à 112°. Lorsqu'on la chauffe brusquement, elle détone. L'hydrogène naissant dégagé par le fer et l'acide acétique la réduit en méthylamine :



$$CCl^3(AzO^2) + 6H^2 = AzH^2.CH^3 + 3HCl + 2H^2O$$

Chloropicrine — Méthylamine.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE



CCl^4

Le perchlorure de carbone ou tétrachlorométhane se forme par

l'action prolongée du chlore sur le chloroforme, exposé à l'action directe des rayons solaires. On l'obtient aussi en dirigeant dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un mélange de chlore sec et de vapeurs de sulfure de carbone. Il se forme en même temps, dans cette dernière réaction, du chlorure de soufre dont on se débarrasse en agitant le produit de la réaction avec une solution de potasse.

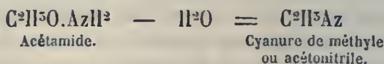
Le perchlorure de carbone est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, rappelant celle du chloroforme. Sa densité à 0° est = 1,629. Il bout à 77°. Dirigé à travers un tube chauffé au rouge, il se décompose, en donnant les chlorures de carbone C^2Cl^4 et C^2Cl^6.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'iodure d'aluminium Al^2I^6, il se convertit en *tétraiodure de carbone* CI^4, qui se dépose de sa solution éthérée en octaèdres réguliers d'un rouge foncé (Gustavson).

CYANURE DE MÉTHYLE.


$$C^2H^3Az = CH^3.Cy$$

On obtient ce corps en distillant un mélange de méthylsulfate de potassium et de cyanure de potassium, ou encore en distillant l'acétamide avec l'acide phosphorique anhydre, qui lui enlève une molécule d'eau :


$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^3O.AzH^2} - H^2O = \underset{\text{Cyanure de méthyle ou acétonitrile.}}{C^2H^3Az}$$

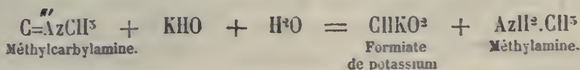
Le produit obtenu dans cette dernière réaction, identique avec le premier, a reçu le nom d'*acétonitrile.*

Le cyanure de méthyle est un liquide incolore doué d'une odeur désagréable. Il bout à 77°. Une solution bouillante de potasse caustique le décompose en ammoniaque et en acétate :


$$\underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{CH^3\text{-}CAz} + 2H^2O = \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3\text{-}CO.OH} + AzH^3$$

On doit à M. Gautier la découverte d'un isomère du cyanure de méthyle, la *méthylcarbylamine.* Ce corps prend naissance, en même temps que le cyanure de méthyle, lorsqu'on distille un mélange de méthylsulfate et de cyanure de potassium. Il bout à 58-59°. Il se dissout dans 10 parties d'eau.

Sous l'influence des alcalis, il se dédouble en acide formique et en méthylamine :

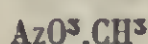


$$\overset{\prime\prime}{C}=AzCH^3 + KHO + H^2O = CHKO^2 + AzH^2.CH^3$$

Méthylcarbylamine. — Formiate de potassium — Méthylamine.

Le dérivé trinitré du cyanure de méthyle $C^2(AzO^2)^3Az$ porte le nom de *trinitro-acétonitrile*. C'est une masse blanche qui ressemble au camphre. Il fond à 41°,5 et détone à 200°.

AZOTATE DE MÉTHYLE.



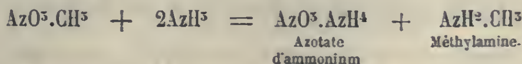
$AzO^3.CH^3$

Pour le préparer, on place dans une cornue 50 grammes de salpêtre en poudre et l'on y ajoute un mélange de 100 grammes d'acide sulfurique et de 50 grammes d'esprit de bois. La réaction s'accomplit sans le secours de la chaleur. On l'achève en distillant au bain-marie. On lave à l'eau le liquide condensé dans le récipient, et on le rectifie à plusieurs reprises sur un mélange de massicot et de chlorure de calcium.

Liquide incolore, neutre, d'une densité de 1,182. Point d'ébullition 66°.

La vapeur de l'azotate de méthyle détone avec violence lorsqu'on la chauffe au-dessus de 150°.

Mis en contact avec de l'ammoniaque, l'azotate de méthyle se dissout en donnant de l'azotate d'ammoniaque et de la méthylamine :



$$AzO^3.CH^3 + 2AzH^3 = AzO^3.AzH^4 + AzH^2.CH^3$$

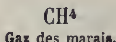
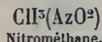
Azotate d'ammonium — Méthylamine.

AZOTITE DE MÉTHYLE ET NITROMÉTHANE.

Ces deux composés offrent un exemple très remarquable d'isomérie dans des combinaisons d'une grande simplicité.

Le premier, $AzO.OCH^3$, qui représente l'acide azoteux, $AzO.OH$, dont l'hydrogène est remplacé par du méthyle, s'obtient lorsqu'on chauffe l'alcool méthylique avec l'acide azotique en présence du cuivre. C'est un gaz doué d'une odeur agréable, condensable, par le froid, en un liquide jaunâtre bouillant vers — 12°

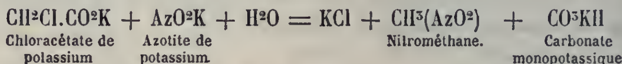
Le second, aussi appelé *nitrocarbol*, représente le gaz des marais dont un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe azotyle $(AzO^2)'$:

$$CH^4 \qquad CH^3(AzO^2)$$

Gaz des marais. — Nitrométhane.

On l'obtient par l'action de l'azotite de potassium sur le monochloracétate de potassium (Kolbe) :



$$CH^2Cl.CO^2K + AzO^2K + H^2O = KCl + CH^3(AzO^2) + CO^3KH$$

Chloracétate de potassium — Azotite de potassium — Nitrométhane. — Carbonate monopotassique

Il se produit aussi par l'action de l'azotite d'argent sur l'iodure de méthyle. (V. Meyer.)

Le nitrométhane est un liquide bouillant de 101 à 102°. Il présente un caractère acide et l'on peut y remplacer un atome d'hydrogène par du sodium.

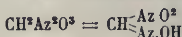
Voici une propriété qui distingue nettement le nitrométhane de l'azotite de méthyle : l'hydrogène naissant transforme le nitrométhane en méthylamine, ce qui n'a pas lieu avec son isomère (V. Meyer) :



$$CH^3(AzO^2) + 3H^2 = AzH^2.CH^3 + 2H^2O$$

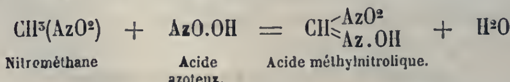
Nitrométhane. — Méthylamine

ACIDE MÉTHYLNITROLIQUE.



$$CH^2Az^2O^3 = CH{<}^{Az\,O^2}_{Az.OH}$$

Voici une combinaison très remarquable que M. V. Meyer a obtenue en faisant réagir l'acide azoteux sur le nitrométhane :



$$CH^3(AzO^2) + AzO.OH = CH{<}^{AzO^2}_{Az.OH} + H^2O$$

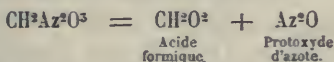
Nitrométhane — Acide azoteux. — Acide méthylnitrolique.

On voit que dans ce composé deux atomes d'hydrogène du groupe méthylique CH^3 sont enlevés par un atome d'oxygène de l'acide azoteux, et remplacés par le reste (Az.OH).

Pour préparer l'acide méthylnitrolique on dissout 5 gr. de nitrométhane dans l'eau ; on ajoute une solution étendue de nitrite de potassium, refroidie à 0°, puis de l'acide sulfurique étendu et pareillement refroidi à 0°, enfin une lessive étendue de potasse

aussi longtemps que la coloration rouge persiste. A ce moment on ajoute de nouveau de l'acide sulfurique jusqu'à décoloration, puis, après avoir saturé par le carbonate de calcium, on agite le tout avec de l'éther qui dissout l'acide méthylnitrolique.

Celui-ci reste, après l'évaporation de l'éther, sous forme de gros prismes incolores, transparents, fusibles à 54°, en se décomposant en acide formique et en oxydes d'azote. Cette décomposition a lieu spontanément au bout de quelques jours. L'acide sulfurique étendu dédouble l'acide méthylnitrolique en acide formique et en protoxyde d'azote. Il jouit de propriétés acides :



$$CH^2Az^2O^3 = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Protoxyde d'azote.}}{Az^2O}$$

FULMINATES DE MERCURE ET D'ARGENT.

Parmi les combinaisons importantes qu'on peut rattacher aux composés organiques les plus simples, nous devons mentionner encore les sels explosifs qui sont connus sous le nom de *fulminates de mercure* et *d'argent*.

On les obtient en dissolvant du mercure ou de l'argent dans de l'acide azotique et ajoutant de l'alcool à la solution encore chaude. Au bout de quelques minutes, il se déclare une vive effervescence, et le fulminate de mercure ou d'argent se dépose sous forme d'un précipité blanc cristallin. Secs, ces corps détonent avec violence soit par le choc, soit par la chaleur. Le fulminate de mercure forme la base des capsules fulminantes.

La composition de ces sels est digne d'intérêt : le fulminate de mercure renferme un groupe monoatomique azotyle (AzO^2), un groupe cyanogène (CAz) et un atome de mercure, tout cela uni à 1 atome de carbone dont les 4 valences se trouvent ainsi saturées.

Le fulminate d'argent offre une composition analogue.

On peut donc rattacher les fulminates aux composés organiques renfermant 1 atome de carbone, particulièrement au cyanure de méthyle, $CH^3.Cy$. Cette conception est due à M. Kekulé. Voici la liste de quelques-uns de ces composés :

$\overset{IV}{C}$ H	H	H	H	gaz des marais.
C H	H	H	Cy	cyanure de méthyle.
$C(AzO^2)'H$	H	H		nitrométhane.
$C(AzO^2)'H$	H	Na		sodium-nitrométhane

$C(AzO^2)H\ H\ Cl$	nitrométhane monochlore.
$C(AzO^2)\ Cl\ Cl\ Cl$	nitrométhane trichloré (chloropicrine).
$C(AzO^2)\ (AzO^2)\ (AzO^2)H$	nitroforme.
$C(AzO^2)^4$	méthane tétranitré.
$C(AzO^2)'\ Ag\ Ag\ Cy$	fulminate d'argent.
$C(AzO^2)'\ (Hg)''\ Cy$	fulminate de mercure

CACODYLE OU DIMÉTHYLARSINE.

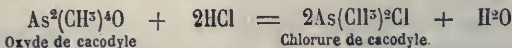


$As^2(CH^3)^4$

Ce composé intéressant est connu depuis longtemps à l'état impur. En 1760, Cadet, démonstrateur de chimie au Jardin du Roi, s'avisa de distiller un mélange d'arsenic blanc (acide arsénieux) et d'acétate de potasse. Il recueillit dans le récipient un liquide oléagineux, doué d'une odeur épouvantable et répandant à l'air d'épaisses fumées blanches. De là le nom de *liqueur fumante de Cadet.*

M. Bunsen, dans un travail demeuré classique, a approfondi l'histoire de ce corps et de ses combinaisons. D'après ses recherches, la liqueur fumante de Cadet est un mélange de deux corps, dont l'un, formé de carbone, d'hydrogène et d'arsenic, joue le rôle de radical : c'est le cacodyle; l'autre corps est l'oxyde de ce radical.

Pour obtenir le cacodyle à l'état de pureté, on traite le produit brut de la réaction précédente par l'acide chlorhydrique, qui transforme l'oxyde de cacodyle en chlorure :



$$\underset{\text{Oxyde de cacodyle}}{As^2(CH^3)^4O} + 2HCl = \underset{\text{Chlorure de cacodyle.}}{2As(CH^3)^2Cl} + H^2O$$

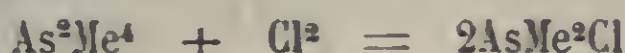
Ce chlorure, séparé par distillation, étant traité par le zinc à 100°, dans des tubes scellés, fournit le cacodyle libre.

Le cacodyle est un liquide dense bouillant à 170°, d'une odeur arsenicale pénétrante. Il est très vénéneux. Il répand d'épaisses fumées à l'air et peut même s'y enflammer spontanément. Sa densité de vapeur = 7,101.

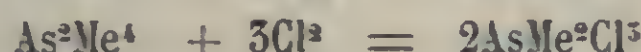
D'après cette densité de vapeur, il convient de représenter le cacodyle par la formule $As^2(CH^3)^4 = (CH^3)^2As\text{-}As(CH^3)^2$.

L'arsenic étant un élément trivalent ou quintivalent, on voit que le cacodyle n'est pas saturé : aussi peut-il fixer directement le chlore, l'oxygène, etc., pour donner deux séries de comp

Ainsi 1 molécule de cacodyle As^2Me^4 peut fixer 1 ou 3 molécules de chlore pour former deux chlorures :



$$As^2Me^4 + Cl^2 = 2AsMe^2Cl$$



$$As^2Me^4 + 3Cl^2 = 2AsMe^2Cl^3$$

A ces deux chlorures correspondent des bromures, iodures, oxydes, sulfates, etc. Les composés oxydés sont les suivants :

Oxyde de cacodyle	$(AsMe^2)^2O$
Acide cacodylique	$AsMe^2O.OH$

Indépendamment des composés du cacodyle, on connaît d'autres combinaisons méthyliques de l'arsenic, les *méthylarsines* et les composés du *méthylarsonium*.

Ces corps forment deux séries qui ont été découvertes et étudiées par M. Baeyer et qui se rapportent aux types AsX^3 et AsX^5. Les composés appartenant à la première série ne sont pas saturés et peuvent fixer Cl^2 ou l'équivalent de Cl^2, pour passer à l'état de composés appartenant à la série saturée AsX^5 :

Série As X^3	*Série As X^5*
$AsMe^3$. . . . Triméthylarsine.	$AsMe^4Cl$ Chlorure de tétraméthylarsonium
$AsMe^2Cl$ . . . Monochlorure de diméthylarsine.	$AsMe^3Cl^2$ Dichlorure de triméthylarsine
$AsMeCl^2$ . . . Dichlorure de monométhylarsine.	$AsMe^2Cl^3$ Trichlorure de diméthylarsine
$AsCl^3$. . . . Trichlorure d'arsenic.	$AsMeCl^4$ Tétrachlorure de monométhylarsine.
	[$AsCl^5$]

Il est à remarquer que le trichlorure d'arsenic est incapable de fixer Cl^2 pour passer à l'état de pentachlorure.

Nous ne décrirons point tous ces composés. Faisons remarquer seulement que la triméthylarsine, $As(CH^3)^3$, prend naissance en même temps que le cacodyle par l'action de l'iodure de méthyle sur l'arséniure de sodium. C'est un liquide bouillant au-dessous de 100°.

COMBINAISONS ÉTHYLIQUES.

L'*éthyle* est le reste monoatomique $(C^2H^5)' = C^2H^6 - H$, qui forme le radical de l'alcool ordinaire. On connaît de nombreuses combinaisons dans lesquelles entre ce radical.

Uni à l'hydrogène, il forme un gaz, C^2H^6, qu'on nomme hydrure d'éthyle ou éthane. Les chlorure, bromure, iodure, cyanure d'éthyle sont quelquefois désignés sous le nom d'*éthers simples* :

C^2H^5Cl	chlorure d'éthyle.
C^2H^5Br	bromure d'éthyle.
C^2H^5I	iodure d'éthyle.
$C^2H^5.CAz$	cyanure d'éthyle.

L'alcool ordinaire est l'hydrate ; l'éther est l'oxyde d'éthyle :

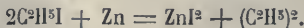
C^2H^5-OH.	hydrate d'éthyle (alcool).
$C^2H^5\text{-O-}C^2H^5 = (C^2H^5)^2O$.	oxyde d'éthyle (éther).

Les *éthers composés neutres* dérivent des acides correspondants par la substitution du radical C^2H^5 à leur hydrogène basique :

$C^2H^3O\text{-OH}$ Acide acétique.	$C^2H^3O\text{-O.}C^2H^5$ Éther acétique.
$C^2O^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Acide oxalique.	$C^2O^2\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$ Éther oxalique.
$PhO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Acide phosphorique.	$PhO\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$ Éther phosphorique (phosphate triéthylique).

L'éthyle existe dans les composés les plus divers. Il peut se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque pour former les bases éthylées (pages 541 et 547). Il peut s'unir à divers métalloïdes et métaux (pages 551 à 554).

Éthyle libre ou butane, C^4H^{10}. — Lorsqu'on essaye de mettre l'éthyle en liberté en chauffant l'iodure d'éthyle à 150° dans des tubes scellés avec du zinc, il se combine en quelque sorte avec lui-même, en doublant sa molécule (Frankland) :

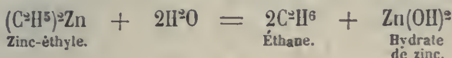


$$2C^2H^5I + Zn = ZnI^2 + (C^2H^5)^2.$$

Il se forme ainsi un gaz condensable en liquide bouillant à + 1°

et qu'on nommait autrefois éthyle libre. C'est l'hydrure de butyle ou butane normal. En effet, il est incapable de régénérer les combinaisons éthyliques renfermant le radical simple (C^2H^5). Traité par le brome, il forme de l'acide bromhydrique et un bromure $C^4H^8Br^2$, qui est un bromure de butylène (Voyez page 529).

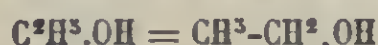
Hydrure d'éthyle ou éthane, $C^2H^6 = CH^3\text{-}CH^3$. — M. Frankland a obtenu ce gaz en traitant le zinc-éthyle par l'eau :



$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + 2H^2O = \underset{\text{Éthane.}}{2C^2H^6} + \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{Zn(OH)^2}$$

C'est un gaz incolore brûlant avec une flamme éclairante légèrement bleuâtre. Traité par le chlore, il donne du chlorure d'éthyle et du gaz chlorhydrique.

ALCOOL OU HYDRATE D'ÉTHYLE.

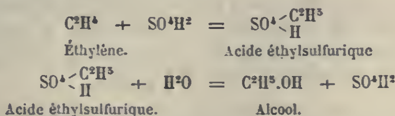


$$C^2H^5.OH = CH^3\text{-}CH^2.OH$$

L'alcool est le produit de la fermentation des liquides sucrés, qui renferment en dissolution de la glucose ou un de ses isomères.

On peut former l'alcool par synthèse à l'aide de divers procédés :

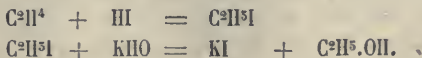
1° En faisant absorber le gaz éthylène par l'acide sulfurique (Faraday) et en soumettant à l'ébullition l'acide éthylsulfurique ainsi formé (Hennel, Berthelot) :



$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + SO^4H^2 = \underset{\text{Acide éthylsulfurique}}{SO^4{<}^{C^2H^5}_{H}}$$

$$\underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^4{<}^{C^2H^5}_{H}} + H^2O = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + SO^4H^2$$

2° En chauffant le gaz éthylène avec l'acide iodhydrique et en décomposant par la potasse caustique l'iodure d'éthyle ainsi formé (Berthelot) :

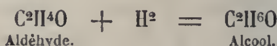


$$C^2H^4 + HI = C^2H^5I$$

$$C^2H^5I + KHO = KI + C^2H^5.OH.$$

3° En mettant en contact l'aldéhyde avec l'amalgame de sodium, en présence de l'eau. L'hydrogène naissant, qui tend à se dégager

dans ces circonstances, se fixe sur l'aldéhyde pour la convertir en alcool (A. Wurtz) :



$$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$$

Aldéhyde. Alcool.

Préparation et purification de l'alcool. — On fabrique l'alcool, dans les arts, en distillant des liquides fermentés, tels que le vin, le jus de betteraves fermenté, le moût obtenu par la saccharification de la fécule ou du grain et soumis ensuite à la fermentation. Les appareils dont on se sert aujourd'hui, pour faire cette opération, ont acquis un tel degré de perfection qu'on peut obtenir du premier coup, par une seule distillation, de l'alcool à 95° centésimaux.

Pour préparer l'alcool à l'état de pureté absolue, on rectifie l'esprit-de-vin du commerce sur des substances avides d'eau, telles que le carbonate de potassium sec, la chaux caustique, la baryte caustique.

Pour enlever les dernières traces d'eau et pour obtenir l'alcool *absolu*, on distille de nouveau sur de la baryte caustique l'alcool déjà rectifié. On peut aussi y dissoudre un morceau de sodium et rectifier ensuite au bain-marie.

Propriétés. — L'alcool est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur spiritueuse agréable. Densité à 0° = 0,8095. Point d'ébullition, 78°,4, sous la pression normale.

L'alcool se mêle à l'eau et à l'éther en toutes proportions. Le mélange avec l'eau donne lieu à une élévation de température et à une contraction. Le maximum de contraction a lieu lorsqu'on mélange les deux corps dans le rapport de 1 molécule d'alcool (46 parties) avec 3 molécules d'eau (54 parties).

Exposé à l'air, l'alcool en attire l'humidité. Il dissout un grand nombre de gaz, de liquides, de solides. On désigne sous le nom de *teintures* les solutions de diverses substances médicamenteuses dans l'alcool.

Parmi les corps simples solubles dans l'alcool nous citerons l'iode. Les hydrates de potassium et de sodium s'y dissolvent abondamment. Il en est de même de la plupart des acides minéraux. Beaucoup de chlorures y sont solubles. Tels sont ceux de calcium, de strontium, de zinc, de cadmium, les chlorures ferrique, cuivrique, mercurique, aurique.

L'alcool dissout les alcaloïdes naturels, les essences, les résines, les corps gras, ces derniers moins bien que ne fait l'éther.

Décompositions. — Lorsqu'on dirige les vapeurs d'alcool à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, elles se décomposent en eau, oxyde de carbone, hydrogène, gaz des marais, éthylène. En outre il se dépose du charbon dans le tube de porcelaine et il se produit une petite quantité de naphtaline (Th. de Saussure), de benzine et de phénol (Berthelot). Les produits principaux de la décomposition de l'alcool, au rouge naissant, sont le gaz des marais, l'hydrogène, l'oxyde de carbone :

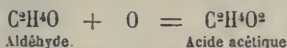


$$C^2H^6O = CO + CH^4 + H^2.$$

A l'approche d'un corps incandescent, l'alcool s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme peu éclairante, bleuâtre. Au contact du noir de platine, les vapeurs d'alcool mélangées d'air subissent une combustion lente, qui donne naissance successivement à de l'aldéhyde et à de l'acide acétique :



$$\underset{\text{Alcool}}{C^2H^6O} + O = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + H^2O$$



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + O = \underset{\text{Acide acétique}}{C^2H^4O^2}$$

Comme produits accessoires, il se forme en même temps de l'éther acétique et une petite quantité d'un corps neutre volatil qui a été désigné sous le nom d'acétal. (Stas.)

La lampe sans flamme de Dœbereiner réalise la combustion lente de l'alcool. C'est une lampe à alcool ordinaire dont la mèche est surmontée d'un fil de platine en spirale. La lampe étant allumée, la spirale est portée à l'incandescence. Si l'on éteint alors la flamme en la couvrant un instant avec une petite éprouvette, les vapeurs d'alcool continuent à s'élever, avec l'air, autour de la spirale encore chaude, et éprouvent la combustion lente. Mais comme celle-ci développe de la chaleur, la spirale s'échauffe et est rapidement portée à l'incandescence. Le courant d'air étant régularisé à l'aide d'une petite cheminée en verre, l'expérience peut continuer aussi longtemps que la mèche émet des vapeurs alcooliques en quantité suffisante.

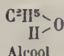
Des corps riches en oxygène peuvent oxyder l'alcool à la température ordinaire : tels sont les acides chlorique et chromique.

Expérience. — Si l'on projette de l'alcool sur de l'acide chromique déposé sur une brique, il s'enflamme instantanément et l'acide chromique est réduit en oxyde de chrome.

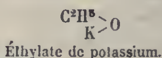
Le chlore attaque l'alcool avec une énergie extrême. Le produit final de la réaction est un corps qui a reçu le nom de *chloral.* (Liebig, Dumas.)

Expérience. — Qu'on jette un morceau de potassium ou de sodium dans de l'alcool pur : le métal va fondre aussitôt, puis se dissoudre avec dégagement d'hydrogène.

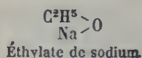
Le produit de la réaction est une matière solide cristalline, qui est l'éthylate de potassium ou de sodium, c'est-à-dire un corps dérivant de l'alcool par la substitution d'un atome de métal alcalin à un atome d'hydrogène :



Alcool



Éthylate de potassium.



Éthylate de sodium.

Usages de l'alcool. — On utilise l'alcool comme combustible dans les lampes dites à alcool. L'industrie l'emploie pour la fabrication du chloroforme, de l'eau de Cologne et d'un grand nombre d'autres produits. On en fait usage dans les laboratoires et en pharmacie, comme dissolvant. On s'en sert pour la conservation des pièces anatomiques. L'alcool employé pour certains usages industriels est exonéré en France d'une partie des droits, lorsqu'il a été préalablement *dénaturé* par l'addition d'un dixième environ d'esprit de bois et de quelques centièmes d'huiles minérales et de résine. Un tel mélange, impropre à la fabrication des eaux-de-vie et liqueurs, peut servir dans une foule de cas comme dissolvant.

L'alcool existe dans les boissons fermentées telles que le vin, le cidre, la bière. Il est contenu en plus grande quantité dans les *eaux-de-vie* et *esprits.* On nomme ainsi les produits de la distillation de divers liquides alcooliques. Ils sont plus ou moins riches en alcool. Les eaux-de-vie en renferment moins que les esprits. On prépare les eaux-de-vie par la distillation du vin, du cidre, ou de divers liquides fermentés, tels que ceux qui résultent de la fermentation du moût de cerises (eau-de-vie de cerises), du moût d'amidon saccharifié (eau-de-vie de grain), de la mélasse du sucre de canne (rhum), de la mélasse de betteraves (eau-de-vie de betteraves). La richesse des eaux-de-vie et esprits est déterminée à

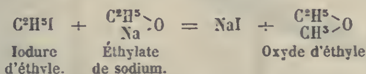
l'aide des alcoolomètres. Le tableau suivant indique les degrés alcoolométriques de quelques-uns de ces produits :

	ARÉOMÈTRE DE CARTIER.	ALCOOLOMÈTRE CENTÉSIMAL.
Eau-de-vie faible.	16°	37°,9
Eau-de-vie (preuve de Hollande). .	19°	50°,1
Eau-de-vie très forte.	22°	59°,2
Esprit trois-six (alcool ordinaire) .	33°	85°,1
Alcool à 40°	40°	95°,0
Alcool absolu.	44°,2	100°

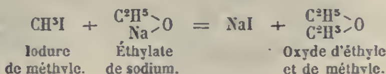
OXYDE D'ÉTHYLE OU ÉTHER.



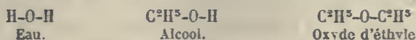
Modes de formation et préparation.— 1° Si l'on ajoute de l'iodure d'éthyle à une solution alcoolique d'éthylate de sodium et qu'on chauffe doucement, il se forme un dépôt d'iodure de sodium et il se dégage des vapeurs qui vont se condenser, dans un récipient refroidi, en un liquide éthéré. Ce liquide est l'oxyde d'éthyle :



2° Que l'on remplace dans l'expérience précédente l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle, il se formera un liquide extrêmement volatil qui constitue l'oxyde double d'éthyle et de méthyle :



Ces expériences classiques, dues à M. Williamson, montrent que l'oxyde d'éthyle renferme deux groupes éthyliques. On peut l'envisager comme de l'alcool dont 1 atome d'hydrogène (celui qui est en rapport avec l'oxygène) a été remplacé par un groupe éthylique :



3° On prépare l'éther, dans les arts, en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool. Pour cela, on fait chauffer, dans un ballon A (*fig.* 122), un mélange de 9 parties d'acide sulfurique

concentré et de 5 parties d'alcool à 90 centièmes, et l'on fait arriver dans ce mélange, par un tube à entonnoir *a*, un filet continu d'alcool. La température du liquide, déterminée à l'aide du thermomètre *t*, ne doit pas s'élever au-dessus de 140° à 145°. Les vapeurs qui se dégagent sont dirigées dans un réfrigérant de Liebig B, qui est traversé sans cesse par un courant d'eau

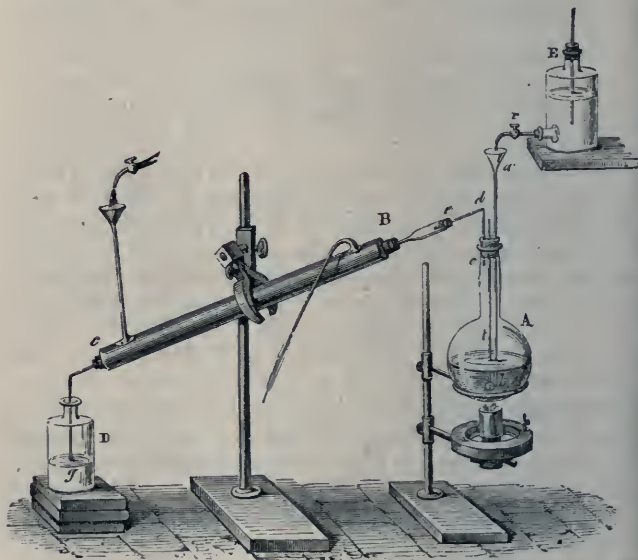
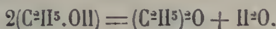


Fig. 122.

froide. Dans ces conditions, on recueille dans le récipient D un mélange d'éther et d'eau ; en même temps il passe un peu d'alcool, et vers la fin de l'opération une petite quantité d'acide sulfureux. On purifie le produit par des lavages avec un lait de chaux et à l'eau pure, puis on le rectifie au bain-marie sur du chlorure de calcium. La figure 122 représente l'appareil qu'on emploie pour la démonstration, dans les cours publics. Dans les arts, l'opération dont il s'agit s'effectue sur une grande échelle dans des appareils construits sur un principe analogue.

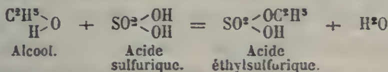
Théorie de l'éthérification. — La transformation de l'alcool en éther est une véritable déshydratation qui s'opère sous l'influence de l'acide sulfurique :



$$2(C^2H^5.OH) = (C^2H^5)^2O + H^2O.$$

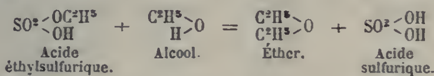
M. Williamson admet avec raison qu'elle s'effectue en deux phases distinctes.

Dans la première, il se forme de l'acide éthylsulfurique et de l'eau :



$$\underset{\text{Alcool.}}{{}^{C^2H^5}_{H}{>}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^2{<}^{OH}_{OH}} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^2{<}^{OC^2H^5}_{OH}} + H^2O$$

Dans la seconde, une nouvelle molécule d'alcool réagissant sur l'acide éthylsulfurique, il se forme de l'éther, et l'acide sulfurique est régénéré.



$$\underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^2{<}^{OC^2H^5}_{OH}} + \underset{\text{Alcool.}}{{}^{C^2H^5}_{H}{>}O} = \underset{\text{Éther.}}{{}^{C^2H^5}_{C^2H^5}{>}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^2{<}^{OH}_{OH}}$$

Il passe donc dans le récipient de l'eau et de l'éther, ces deux produits provenant de deux phases distinctes de la réaction. Il se forme sans cesse de l'acide éthylsulfurique, lequel, décomposé sans cesse, régénère de l'acide sulfurique apte à agir sur de nouvelles portions d'alcool. Toutefois l'opération, bien que continue, ne saurait durer indéfiniment, car le mélange noircit à la fin et devient impropre à éthérifier de nouvelles quantités d'alcool.

Propriétés de l'éther — L'éther est un liquide incolore, très mobile, doué d'une saveur brûlante d'abord, puis fraîche, d'une odeur suave, agréable, qu'on nomme éthérée. Densité à 0° = 0,7366. Point d'ébullition, 34°,5, sous la pression normale.

Il est peu miscible à l'eau, à la surface de laquelle il forme une couche séparée. 9 parties d'eau dissolvent 1 partie d'éther; 36 parties d'éther dissolvent 1 partie d'eau. L'éther se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'esprit de bois.

Il dissout, en petite quantité, le soufre et le phosphore; en quantité notable, le brome, l'iode, les chlorures ferrique, mercurique, aurique, et un grand nombre de corps organiques, tels que les huiles, les graisses, les résines, certains alcaloïdes, etc.

Il est très inflammable et brûle avec une flamme très éclairante. Mêlée à l'air ou à l'oxygène, sa vapeur produit une violente détonation à l'approche d'un corps incandescent.

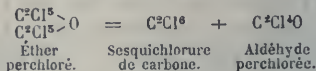
Expérience.— Dans un verre à pied, au fond duquel se trouve de l'éther, je suspends une spirale de fil de platine chauffée, de façon que l'extrémité inférieure du fil métallique arrive à une petite distance du niveau de liquide. Aussitôt je vois la spirale entrer dans une vive incandescence et mettre le feu à l'éther.

Cet effet est dû aux vapeurs d'éther qui, arrivant au contact du platine mélangées d'air, subissent la combustion lente. De là une production de chaleur et l'incandescence du fil.

Le chlore réagit sur l'éther avec une énergie extrême. En modérant l'action, on obtient divers produits de substitution, parmi lesquels on connaît parfaitement les suivants :

Éther monochloré,	$\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^5 \end{matrix}>O$	liquide bouillant de 98 à 99°.
Éther dichloré,	$\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^5 \end{matrix}>O$	liquide bouillant de 140 à 147°.
Éther tétrachloré,	$\begin{matrix} C^2H^3Cl^2 \\ C^2H^3Cl^2 \end{matrix}>O$	liquide d'une densité de 1,5.
Éther perchloré,	$\begin{matrix} C^2Cl^5 \\ C^2Cl^5 \end{matrix}>O$	cristaux incolores fusibles à 60°.

L'éther perchloré est un corps solide, cristallisable en octaèdres. Il se dédouble sous l'influence de la chaleur en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde perchlorée (Malaguti) :



$$\begin{matrix} C^2Cl^5 \\ C^2Cl^5 \end{matrix}>O = C^2Cl^6 + C^2Cl^4O$$

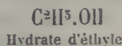
Éther perchloré. — Sesquichlorure de carbone. — Aldéhyde perchlorée.

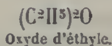
Lorsqu'on ajoute 2 parties de brome à 1 partie d'éther anhydre et qu'on refroidit le mélange, il s'en sépare bientôt un liquide grenat qui ne tarde pas à se prendre en cristaux. C'est une combinaison de brome et d'éther, $(C^2H^5)^2O.Br^2$, qui cristallise en feuillets rouges facilement décomposables, fusibles à 22°. (Schützenberger.)

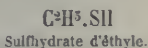
SULFHYDRATE ET SULFURE D'ÉTHYLE.

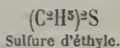
On connaît deux corps qui ont des rapports intimes de composition avec l'alcool et avec l'éther. Ce sont le *sulfhydrate* et le *sul-*

fure d'éthyle. Le premier, qu'on désignait autrefois sous le nom de *mercaptan*, représente de l'alcool sulfuré; le second est de l'éther sulfuré, c'est-à-dire de l'éther dont l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre :


$C^2H^5.OH$
Hydrate d'éthyle

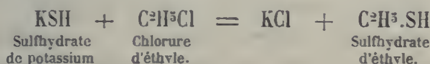

$(C^2H^5)^2O$
Oxyde d'éthyle.


$C^2H^5.SH$
Sulfhydrate d'éthyle.


$(C^2H^5)^2S$
Sulfure d'éthyle.

Le *sulfhydrate d'éthyle* s'obtient par distillation d'une solution aqueuse et concentrée de sulfhydrate de potassium avec une solution d'éthylsulfate de potassium.

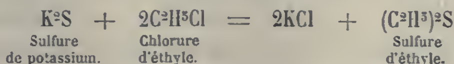
On peut le préparer aussi en faisant arriver des vapeurs de chlorure d'éthyle dans une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium. On distille le liquide après l'avoir saturé de chlorure d'éthyle, et l'on ajoute de l'eau au produit de la distillation. Le sulfhydrate d'éthyle se sépare :


$$KSH + C^2H^5Cl = KCl + C^2H^5.SH$$
Sulfhydrate de potassium — Chlorure d'éthyle. — Sulfhydrate d'éthyle.

Le sulfhydrate d'éthyle est un liquide incolore, transparent, très mobile, doué d'une odeur fétide. Densité $= 0,835$ à $21°$. Point d'ébullition, $36°,2$. (Liebig.)

Il réagit très énergiquement sur l'oxyde de mercure en formant de l'eau et un corps blanc cristallin, qui représente du sulfhydrate d'éthyle dont l'hydrogène a été remplacé par le mercure. De là le nom de *mercaptan* (mercurium captans) que Zeise avait donné au sulfhydrate d'éthyle. Ce composé mercurique est insoluble dans l'eau. Il renferme $(C^2H^5S)^2Hg''$.

Le *sulfure d'éthyle* s'obtient, comme le sulfhydrate, par double décomposition. On fait arriver de la vapenr de chlorure d'éthyle dans une solution alcoolique de monosulfure de potassium :


$$K^2S + 2C^2H^5Cl = 2KCl + (C^2H^5)^2S$$
Sulfure de potassiun. — Chlorure d'éthyle. — Sulfure d'éthyle.

Le sulfure d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur alliacée. Il bout à $75°$. Il est insoluble dans l'eau.

CHLORURE D'ÉTHYLE.


C^2H^5Cl.

On prépare ce corps en saturant l'alcool de gaz chlorhydrique et distillant au bain-marie. Il se dégage du chlorure d'éthyle qu'on fait passer d'abord dans un flacon laveur, puis dans un tube rempli de fragments de chlorure de calcium, et qu'on condense ensuite dans un mélange réfrigérant.

Au-dessous de 11°, le chlorure d'éthyle est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur pénétrante et agréable. Il bout à 11°. Il est inflammable et brûle avec une flamme bordée de vert.

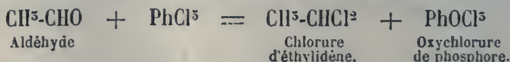
Expérience. — Dans une éprouvette remplie de vapeur de chlorure d'éthyle, je verse une solution d'azotate d'argent, et j'agite : il ne se forme pas de précipité. Mais, après avoir allumé la vapeur, je vois apparaître un précipité abondant de chlorure d'argent, formé par la décomposition de l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique, produit de la combustion du chlorure d'éthyle.

Dirigé dans une solution alcoolique d'azotate d'argent, le chlorure d'éthyle donne un précipité de chlorure d'argent.

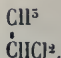
Dérivés chlorés du chlorure d'éthyle. — Lorsqu'on soumet le chlorure d'éthyle à l'action du chlore, on obtient successivement plusieurs composés formés par la substitution, atome par atome, du chlore à l'hydrogène. Voici la nomenclature et la composition de ces composés chlorés qui ont été découverts par V. Regnault :

C^2H^5Cl chlorure d'éthyle.
$C^2H^4Cl^2$ chlorure d'éthyle monochloré. — Bout à 57°,5.
$C^2H^3Cl^3$ chlorure d'éthyle dichloré. — Bout à 75°.
$C^2H^2Cl^4$ chlorure d'éthyle trichloré. — Bout à 127°,5.
C^2HCl^5 chlorure d'éthyle tétrachloré. — Bout à 158°.
C^2Cl^6 chlorure d'éthyle perchloré, sesquichlorure de carbone. — Bout à 182°.

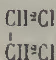
On remarquera que le second de ces composés chlorés ($C^2H^4Cl^2$) st isomérique avec le chlorure d'éthylène ou liqueur des Hollandais, dont on trouvera la description plus loin. On l'a obtenu aussi en traitant l'aldéhyde par le perchlorure de phosphore :


$$\underset{\text{Aldéhyde}}{CH^3\text{-}CHO} + PhCl^5 = \underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{CH^3\text{-}CHCl^2} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3}$$

Le mode de formation fixe sa constitution, qui est exprimée par la formule


$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2. \end{array}$$

Pour le distinguer de son isomère le chlorure d'éthylène,



$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

n le nomme *chlorure d'éthylidène*.

Dans le perchlorure de carbone, C^2Cl^6, les atomes d'hydrogène ont ous disparu pour faire place à autant d'atomes de chlore. Le sesuichlorure de carbone est solide, cristallin. Il fond et il bout à 82° (Faraday)

IODURE D'ÉTHYLE.



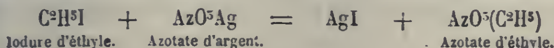
C^2H^5I

On prépare ce corps important en faisant réagir l'alcool sur 'iode en présence du phosphore amorphe. Il se forme de l'iodure e phosphore qui, réagissant sur l'alcool, donne naissance à un cide du phosphore et à de l'iodure d'éthyle. Celui-ci distille dans e récipient avec l'alcool qui a échappé à la réaction. On ajoute de 'eau, on recueille la couche inférieure, on la déshydrate sur du hlorure de calcium et on la rectifie au bain-marie.

L'iodure d'éthyle est un liquide incolore, mais qui se colore n brun lorsqu'on le conserve, surtout à la lumière. Densité à ° = 1,9755. Point d'ébullition, 72°,2.

Il est capable d'échanger l'iode par double décomposition, omme ferait l'iodure de potassium.

Expérience. — Dans une solution alcoolique d'azotate d'argent, je erse de l'iodure d'éthyle : il se forme immédiatement un précipité aune d'iodure d'argent et de l'azotate d'éthyle qui reste en dissolution :



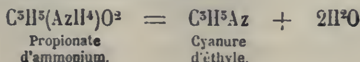
$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{AzO^3Ag} = AgI + \underset{\text{Azotate d'éthyle.}}{AzO^3(C^2H^5)}$$

CYANURE D'ÉTHYLE.



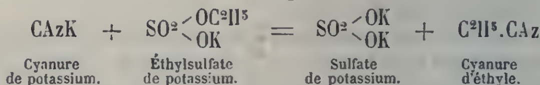
$C^3H^5Az = C^2H^5.CAz$

Ce composé se forme lorsqu'on distille le propionate d'ammonium vec l'acide phosphorique anhydre :



$$\underset{\text{Propionate d'ammonium.}}{C^3H^5(AzH^4)O^2} = \underset{\text{Cyanure d'éthyle.}}{C^3H^5Az} + 2H^2O$$

En raison de ce mode de formation, on nomme quelquefois le cyanure d'éthyle *propionitrile.* Le même corps existe dans le produit de la distillation d'un mélange de cyanure de potassium et d'éthylsulfate de potassium :



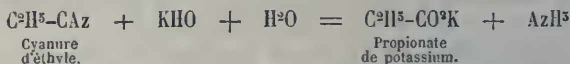
$$CAzK + SO^2\begin{matrix}\swarrow OC^2H^5 \\ \searrow OK\end{matrix} = SO^2\begin{matrix}\swarrow OK \\ \searrow OK\end{matrix} + C^2H^5.CAz$$

Cyanure de potassium. — Éthylsulfate de potassium. — Sulfate de potassium. — Cyanure d'éthyle.

Mais ce produit, qui est liquide et qui présente un point d'ébullition variable, renferme, indépendamment du vrai cyanure d'éthyle, un isomère de ce corps qui a été entrevu par M. Meyer et découvert par M. Gautier, dans le produit de l'action de l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent.

Le cyanure d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur pénétrante et agréable. Il bout à 96°,7.

Soumis à l'ébullition avec la potasse caustique, le cyanure d'éthyle forme du propionate et dégage de l'ammoniaque (Dumas. Malaguti et Le Blanc) :



$$C^2H^5\text{-}CAz + KHO + H^2O = C^2H^5\text{-}CO^2K + AzH^3$$

Cyanure d'éthyle. — Propionate de potassium.

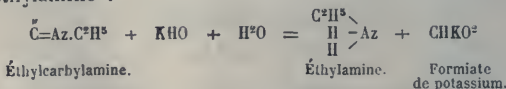
Lorsqu'on fait réagir sur le cyanure d'éthyle l'acide sulfurique étendu et le zinc, il fixe 4 atomes d'hydrogène et se convertit en propylamine (Mendius) :



$$C^3H^5Az + H^4 = C^3H^9Az$$

Cyanure d'éthyle. — Propylamine.

Éthylcarbylamine — M. Gautier a nommé *éthylcarbylamine* l'isomère du cyanure d'éthyle dont il a été question plus haut. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur très pénétrante et très désagréable. Il bout à 79°. La potasse le dédouble en acide formique et en éthylamine :



$$\overset{''}{C}{=}Az.C^2H^5 + KHO + H^2O = \begin{matrix}C^2H^5\searrow \\ H - Az \\ H\nearrow\end{matrix} + CHKO^2$$

Éthylcarbylamine. — Éthylamine. — Formiate de potassium.

AZOTITE D'ÉTHYLE OU ÉTHER AZOTEUX.



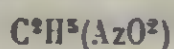
$$AzO\text{-}OC^2H^5$$

On obtient ce composé en faisant réagir l'acide azotique sur

l'alcool, ou mieux, en faisant passer des vapeurs nitreuses dans ce liquide. La réaction est très violente et donne lieu à un dégagement abondant de gaz et de vapeurs. Après les avoir lavés, on les dirige dans des récipients refroidis où l'éther azoteux se condense.

C'est un liquide jaunâtre très volatil, doué d'une odeur rappelant celle des pommes. Il bout à 18°. Il est très peu soluble dans l'eau. L'eau chaude le dédouble immédiatement en alcool et acide azoteux, celui-ci se décomposant lui-même en acide azotique et en bioxyde d'azote.

NITRÉTHANE ET DÉRIVÉS.


$C^2H^5(AzO^2)$

Cet isomère de l'azotite d'éthyle représente de l'éthane ou hydrure d'éthyle C^2H^6 dont 1 atome d'hydrogène est remplacé par le groupe $(AzO^2)'$. C'est l'homologue supérieur du *nitrométhane* (p. 502).

On l'obtient, accompagné d'une certaine quantité d'azotite d'éthyle, lorsqu'on traite l'iodure d'éthyle par l'azotite d'argent :

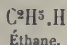
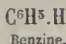
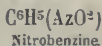
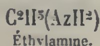
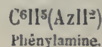

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Azotite d'argent.}}{AzO^2Ag} = \underset{\text{Nitréthane.}}{C^2H^5(AzO^2)} + AgI$$

C'est un liquide à odeur éthérée spéciale, bouillant à 113—114° ; densité à 13° = 1,0581 (V. Meyer).

Traité par l'hydrogène naissant, il fournit de l'éthylamine pure.


$$\underset{\text{Nitréthane.}}{C^2H^5(AzO^2)} + 3H^2 = \underset{\text{Éthylamine}}{C^2H^5(AzH^2)} + 2H^2O$$

Tous les homologues du nitréthane fournissent ainsi l'amine correspondante. C'est là un caractère général des *corps nitrés*, caractère que n'offrent pas leurs isomères, les *éthers nitreux*. De fait, le nitréthane se rapproche par sa constitution et ses propriétés de la nitrobenzine, comme il ressort de la comparaison des formules suivantes :

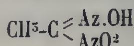
 $C^2H^5.H$ Éthane.	 $C^6H^5.H$ Benzine.
 $C^2H^5(AzO^2)$ Nitréthane.	 $C^6H^5(AzO^2)$ Nitrobenzine.
 $C^2H^5(AzH^2)$ Éthylamine.	 $C^6H^5(AzH^2)$ Phénylamine.

Le nitréthane jouit de propriétés acides, grâce à la présence du groupe (AzO^2). Sa combinaison sodique $C^2H^4 \begin{smallmatrix} \diagup AzO^2 \\ \diagdown Na \end{smallmatrix}$ se forme soit par l'action d'une solution alcoolique de soude, soit par l'action du sodium sur le nitréthane ; dans ce dernier cas, il y a dégagement de gaz hydrogène. Le *sodium-nitréthane* est très-explosible. (V. Meyer et Stuber.)

Lorsqu'on cherche à préparer le potassium-nitréthane par l'action de la potasse alcoolique sur le nitréthane, on observe une décomposition de ce dernier corps, qui donne entre autres produits de l'azotite de potassium.

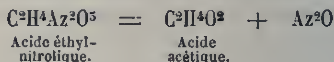
Or, ce sel exerce sur le nitréthane une action très remarquable, qui donne naissance à un nouveau corps de composition complexe, l'*éthylnitrolate de potassium.*

On peut obtenir l'*acide éthylnitrolique* par un procédé analogue à celui qui a été décrit page 502 pour la préparation de l'acide méthylnitrolique. L'acide éthylnitrolique renferme



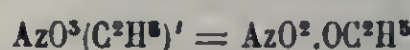
$$CH^3\text{-}C \begin{smallmatrix} \diagup\!\!\!\diagup Az.OH \\ \diagdown AzO^2 \end{smallmatrix}$$

Il cristallise en prismes transparents jaune clair, possédant une faible fluorescence bleuâtre et une saveur très douce. Il fond à 81-82°, et se décompose en azote, vapeurs nitreuses et acide acétique. Soumis à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en acide acétique et en protoxyde d'azote :



$$\underset{\text{Acide éthyl-nitrolique.}}{C^2H^4Az^2O^3} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + Az^2O$$

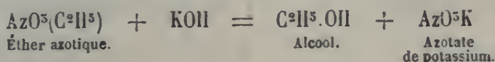
AZOTATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER AZOTIQUE.



$$AzO^3(C^2H^5)' = AzO^2.OC^2H^5$$

On l'obtient en faisant réagir l'alcool sur l'acide azotique en présence d'une petite quantité d'urée. Ce dernier corps empêche la réduction de l'acide azotique en acide azoteux. L'éther azotique passe dans le récipient. On le lave à l'eau, on le déshydrate sur le chlorure de calcium et on le rectifie. Il est liquide et doué d'une odeur éthérée agréable. Il bout à 86°. Sa densité à 0° est égale à 1,1322.

La potasse le dédouble, comme tous les éthers composés. Il se forme de l'azotate et de l'alcool :

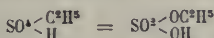


$$AzO^3(C^2H^5) + KOH = C^2H^5.OH + AzO^3K$$

Éther azotique. Alcool. Azotate de potassium.

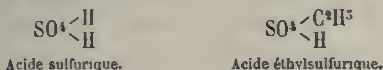
Il se dissout dans l'ammoniaque, surtout à chaud, en formant de l'azotate d'ammoniaque et de l'éthylamine. La réaction est analogue à celle de l'ammoniaque sur l'azotate de méthyle (p. 501).

ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE OU SULFOVINIQUE.



$$SO^4{<}^{C^2H^5}_{H} = SO^2{<}^{OC^2H^5}_{OH}$$

Ce corps offre l'exemple d'un éther acide. Il résulte de la substitution d'un seul groupe éthylique à un atome d'hydrogène de l'acide sulfurique bibasique :



$$SO^4{<}^{H}_{H} \qquad SO^4{<}^{C^2H^5}_{H}$$

Acide sulfurique. Acide éthylsulfurique.

Il se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Le mélange des deux corps s'échauffe. Si, après le refroidissement, on l'étend d'eau et qu'on sature le liquide par le carbonate de baryum, il se forme un abondant dépôt de sulfate de baryum, et il reste en dissolution un sel de baryum soluble, qui est l'éthylsulfate. Pour obtenir l'acide éthylsulfurique en solution, il suffit de décomposer exactement ce sel par l'acide sulfurique étendu.

Par l'ébullition, la solution d'acide éthylsulfurique se décompose en acide sulfurique et en alcool :



$$SO^2{<}^{OC^2H^5}_{OH} + H^2O = C^2H^5.OH + SO^2{<}^{OH}_{OH}$$

Les éthylsulfates sont de beaux sels cristallisables et solubles dans l'eau.

SULFATE D'ÉTHYLE.



$$SO^4{<}^{C^2H^5}_{C^2H^5} = SO^2{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$$

Ce corps, qui représente de l'acide sulfurique dont les 2 atomes

d'hydrogène ont été remplacés par deux groupes éthyliques, se forme lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'éther refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant (Wetherill) :

$$(C^2H^5)^2O + SO^3 = SO^4(C^2H^5)^2.$$

C'est un liquide oléagineux, doué d'une saveur âcre. Sa densité est égale à 1,120. On ne peut le distiller à la pression ordinaire.

ACIDE ÉTHYLSULFUREUX.

$C^2H^5.SO^3H$

En oxydant le mercaptan $C^2H^5.SH$ par l'acide nitrique, on obtient un liquide épais, très acide, qui se prend, dans le vide sec, en une masse cristalline. C'est l'acide éthylsulfureux. L'acide nitrique concentré l'oxyde et le convertit en acide éthylsulfurique.

A la différence de ce dernier acide, l'acide éthylsulfureux est très stable. Il n'est pas décomposé par l'ébullition avec la potasse. Fondu avec la potasse, il fournit du sulfite et de l'alcool :

$$C^2H^5.SO^3K + KOH = C^2H^5.OH + SO^3K^2.$$

Le perchlorure de phosphore le transforme en *chlorure éthylsulfureux-α* C^2H^5-$SO^2.Cl$, liquide bouillant à 175°.

L'acide éthylsulfureux se rapproche par ses propriétés et sa constitution de l'acide phénylsulfureux et de ses congénères qui sont connus sous le nom d'acides *sulfonés*. Il est le dérivé sulfoné de l'éthane :

C^2H^6	éthane.	C^6H^6	benzine.
$C^2H^5.SO^3H$	acide éthylsulfureux.	$C^6H^5.SO^3H$	acide phénylsulfureux.

SULFITES D'ÉTHYLES.

On en connaît deux, qui présentent des relations d'isomérie très remarquables.

1° En chauffant du sulfite d'argent avec de l'iodure d'éthyle on obtient, par double décomposition, de l'iodure d'argent et du sulfite d'éthyle :

$$\underset{\text{Sulfite d'argent.}}{AgSO^2.OAg} + 2C^2H^5I = 2AgI + \underset{\text{Sulfite d'éthyle-}\alpha.}{C^2H^5\text{-}SO^2.OC^2H^5}$$

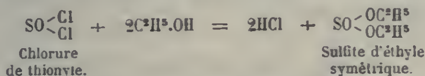
Ce sulfite d'éthyle est l'éther de l'acide éthylsulfureux qu'on vient

le décrire. Il se forme, en effet, par l'action du chlorure éthylsulfureux sur l'éthylate de sodium :

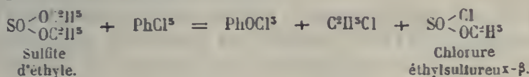


C'est un liquide bouillant à 208° et présentant une densité de 1,17 à 0°.

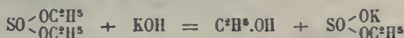
2° En faisant réagir du chlorure de thionyle sur l'alcool absolu on obtient un sulfite d'éthyle isomérique avec le précédent :



Cet éther correspond au sulfate d'éthyle. Chauffé avec de l'eau, il se dédouble en acide sulfureux et en alcool. Le perchlorure de phosphore le convertit en un chlorure éthylsulfureux-β isomérique avec le précédent et bouillant à 122° :

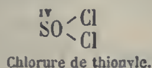


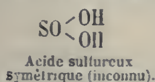
Lorsqu'on le traite par une solution alcoolique étendue d'une quantité équivalente de potasse, il se précipite de l'éthylsulfite de potassium en paillettes brillantes :

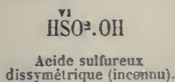


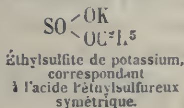
Ce sel est isomérique avec celui qu'on obtient avec l'acide éthylsulfureux dissymétrique.

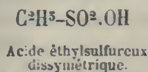
Les deux éthers sulfureux que l'on vient de décrire correspondent à deux modifications isomériques possibles de l'acide sulfureux :

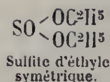


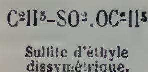






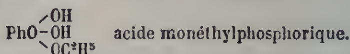



Sulfite d'éthyle symétrique.


Sulfite d'éthyle dissymétrique.

ÉTHERS DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

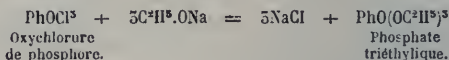
L'acide orthophosphorique forme trois dérivés éthylés et, en général, trois séries d'éthers qui correspondent aux trois séries d'orthophosphates, savoir :





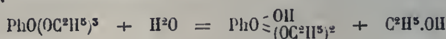


Nous ne décrirons ici que le phosphate triéthylique qu'on obtient en faisant réagir l'éther anhydre sur l'anhydride phosphorique, ou encore l'oxychlorure de phosphore sur l'éthylate de sodium :

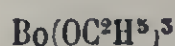


M. de Clermont l'a obtenu en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le phosphate d'argent.

Le phosphate triéthylique est un liquide épais, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité est 1,072 à 12°. Il bout à 215°. L'eau le dédouble facilement en alcool et acide diéthylphosphorique :



BORATE D'ÉTHYLE NORMAL.



On obtient un borate triéthylique, correspondant au chlorure de bore $BoCl^3$, en distillant le borax avec de l'éthylsulfate de potassium. Il se forme aussi, indépendamment d'autres éthers boriques, par l'action du chlorure de bore sur l'alcool absolu. C'est un liquide incolore bouillant à 119°. Densité $= 0.885$. Il brûle avec une flamme verte. L'eau le décompose en acide borique et en alcool.

SILICATES D'ÉTHYLE.

Ebelmen a fait connaître plusieurs silicates d'éthyle. Au chlorure de silicium $SiCl^4$ correspond l'éther orthosilicique $Si(OC^2H^5)^4$, au sesquichlorurure Si^2Cl^6, l'éther disilicique $Si^2(OC^2H^5)^6$. On a décrit aussi un éther métasilicique $SiO(OC^2H^5)^2$, mais son existence n'est pas démontrée.

L'**orthosilicate d'éthyle**, $Si(OC^2H^5)^4$, est un liquide incolore, mobile, bouillant de 165 à 168°. Sa densité $= 0,935$. Il brûle au contact d'un corps enflammé, avec une lumière blanche éblouissante et en répandant des fumées d'acide silicique. Il est insoluble dans l'eau; celle-ci le décompose peu à peu en alcool et acide silicique, qui se dépose lentement sous forme d'une masse vitreuse et très dure.

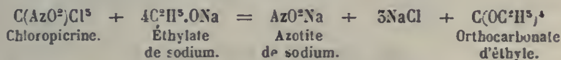
L'**éther disilicique**, $Si^2(OC^2H^5)^6$, se forme lorsqu'on fait réagir le chlorure de silicium sur l'alcool pas tout à fait anhydre.

ORTHOCARBONATE D'ÉTHYLE.



$$C(OC^2H^5)^4$$

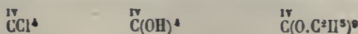
M. Basset a obtenu cet éther en faisant réagir l'éthylate de sodium sur la chloropicrine (page 499) :



$$\underset{\text{Chloropicrine.}}{C(AzO^2)Cl^3} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{4C^2H^5.ONa} = \underset{\text{Azotite de sodium.}}{AzO^2Na} + 3NaCl + \underset{\text{Orthocarbonate d'éthyle.}}{C(OC^2H^5)^4}$$

C'est un liquide éthéré bouillant à 158-159°. Sa transformation en guanidine sous l'influence de l'ammoniaque a été indiquée page 479.

L'orthocarbonate d'éthyle correspond à un hydrate orthocarbonique inconnu, qui dériverait du tétrachlorure de carbone:



$$\overset{IV}{C}Cl^4 \qquad \overset{IV}{C}(OH)^4 \qquad \overset{IV}{C}(O.C^2H^5)^4$$

CARBONATE D'ÉTHYLE.

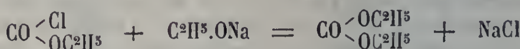


$$CO^3{<}^{C^2H^5}_{C^2H^5} = CO{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$$

M. Ettling a obtenu cet éther en introduisant peu à peu du po-

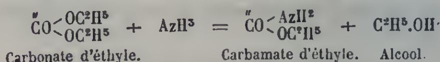
tassium ou du sodium dans de l'oxalate d'éthyle, chauffé à 130°. Le métal se dissout avec dégagement d'oxyde de carbone. On obtient une masse brune qu'on distille avec de l'eau. Le carbonate d'éthyle passe. On le déshydrate sur du chlorure de calcium et on le distille.

On peut l'obtenir aussi par double décomposition, en faisant chauffer de l'iodure d'éthyle avec du carbonate d'argent (Ph. de Clermont); ou encore par l'action du chlorocarbonate d'éthyle sur l'éthylate de sodium :



$$CO{<}^{Cl}_{OC^2H^5} + C^2H^5.ONa = CO{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + NaCl$$

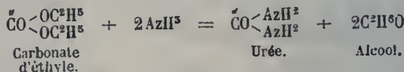
Le carbonate d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée agréable; sa densité est de 0,9998 à 0°. Il bout à 125°. A froid, l'ammoniaque le convertit en *carbamate d'éthyle* ou *uréthane*, corps soluble dans l'eau et dans l'alcool et cristallisable en grandes tables fusibles à 51°-52° et bouillant à 180° (Dumas) :



$$\overset{''}{C}O{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + AzH^3 = \overset{''}{C}O{<}^{AzH^2}_{OC^2H^5} + C^2H^5.OH$$

Carbonate d'éthyle. Carbamate d'éthyle. Alcool.

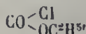
Chauffé avec de l'ammoniaque à 100°, le carbonate d'éthyle donne de l'urée et de l'alcool :



$$\overset{''}{C}O{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + 2AzH^3 = \overset{''}{C}O{<}^{AzH^2}_{AzH^2} + 2C^2H^6O$$

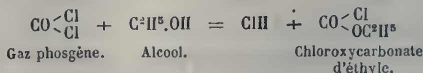
Carbonate d'éthyle. Urée. Alcool.

CHLOROXYCARBONATE D'ÉTHYLE.



$$CO{<}^{Cl}_{OC^2H^5}$$

M. Dumas a obtenu cet éther en dirigeant un courant de gaz phosgène (chloroxycarbonique) dans de l'alcool. On ajoute de l'eau au produit de la réaction, on sépare le liquide insoluble, on le déshydrate et on le distille :

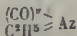


$$CO{<}^{Cl}_{Cl} + C^2H^5.OH = ClH + CO{<}^{Cl}_{OC^2H^5}$$

Gaz phosgène. Alcool. Chloroxycarbonate d'éthyle.

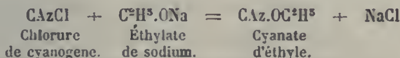
C'est un liquide doué d'une odeur éthérée piquante. Il bou[t] à 94°. L'eau le décompose à chaud. L'ammoniaque le convertit e[n] carbamate d'éthyle ou uréthane (voir plus haut).

ISOCYANATE D'ÉTHYLE.



Pour le préparer, on distille au bain d'huile un mélange de 2 parties d'éthylsulfate de potassium et 1 partie de cyanate de potassium récemment préparé et bien sec. On rectifie au bain-marie le produit condensé dans le récipient (A. Wurtz). L'isocyanate d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur très irritante. Il bout à 60°. La potasse le dédouble en acide carbonique et en éthylamine (page 544). Il se combine avec l'ammoniaque avec dégagement de chaleur pour former de l'éthylurée (page 489).

Les corps qu'on a nommés jusqu'ici acide cyanique et cyanate d'éthyle sont les isomères des composés oxygénés du cyanogène (page 482). Nous les avons décrits sous les noms d'acide isocyanique et d'isocyanate d'éthyle. Le véritable éther cyanique $CAz(C^2H^5)$ ou peut-être un polymère de ce corps a été obtenu par M. Cloëz. Il prend naissance par l'action du chlorure de cyanogène sur l'éthylate de sodium :



$$CAzCl + C^2H^5.ONa = CAz.OC^2H^5 + NaCl$$

Chlorure de cyanogène. — Éthylate de sodium. — Cyanate d'éthyle.

La potasse dédouble le vrai cyanate d'éthyle ou *cyanétholine*, comme tous les autres éthers composés, en alcool, en même temps qu'il se forme le sel de potassium correspondant (cyanate), ou ses produits de décomposition, l'acide carbonique et l'ammoniaque.

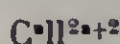
ÉTHERS CYANURIQUES.

Lorsqu'on distille de l'isocyanate de potassium avec de l'éthylsulfate, on obtient, indépendamment de l'isocyanate d'éthyle que l'on vient de décrire, l'isocyanurate $C^3O^3Az^3(C^2H^5)^3 = (CO)^3 \equiv (Az.C^2H^5)^3$. Ce dernier se condense sous forme d'une masse solide que l'on purifie par dissolution dans l'alcool bouillant. Il cristallise en prismes brillants, fusibles à 175°. Il bout à 296°. (A. Wurtz.) La potasse bouillante le décompose, comme l'isocyanate, en acide carbonique, réaction qui justifie la constitution indiquée par la formule précédente.

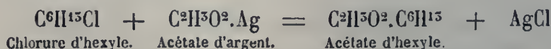
L'éther cyanurique $C^3Az^3(OC^2H^5)^3$, correspondant à l'acide cyanurique vrai (page 484), n'est pas connu [1].

Les eaux mères alcooliques d'où s'est déposé l'isocyanurate triéthylique renferment l'isocyanurate diéthylique $C^3O^3.Az^3H(C^2H^5)^2$ qui cristallise en prismes à 6 pans, fusibles à 173°.

SÉRIE DES CARBURES D'HYDROGÈNE SATURÉS.


C^nH^{2n+2}

Au méthane et à l'éthane, que nous avons décrits (page 492 et 507), se rattachent de nombreux carbures d'hydrogène appartenant à la même série C^nH^{2n+2}. On les qualifie de *saturés* par la raison que dans aucun carbure d'hydrogène connu le nombre des atomes d'hydrogène ne dépasse celui qui est indiqué par la formule précédente. Aussi les carbures d'hydrogène dont il s'agit ne peuvent-ils fixer directement aucun autre élément. Pour que le chlore, par exemple, puisse entrer dans leur molécule, il faut que l'hydrogène soit déplacé, et ce déplacement se fait, comme on sait, atome à atome, selon la règle des substitutions. Ainsi, pour prendre un exemple, faites agir le chlore sur le carbure C^6H^{14} (hexane), vous pourrez obtenir successivement les composés $C^6H^{13}Cl$, $C^6H^{12}Cl^2$, $C^6H^{11}Cl^3$, etc. Considérons un instant le premier de ces composés chlorés, le chlorure d'hexyle, $C^6H^{13}Cl$. On pourra y remplacer le chlore par un groupe OH et convertir ainsi le chlorure en un hydrate. Pour cela, on fera réagir d'abord ce chlorure sur un sel d'argent, l'acétate, par exemple, et l'on formera par double décomposition de l'acétate d'hexyle :

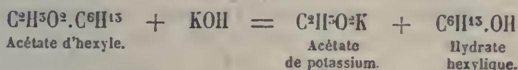

$$\underset{\text{Chlorure d'hexyle.}}{C^6H^{13}Cl} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{C^2H^3O^2.Ag} = \underset{\text{Acétate d'hexyle.}}{C^2H^3O^2.C^6H^{13}} + AgCl$$

1. L'éther méthylcyanurique vrai se forme par l'action du chlorure de cyanogène sur le méthylate de sodium :


$$3CAzCl + 3CH^3.ONa = 3NaCl + C^3Az^3(OCH^3$$

Il cristallise en aiguilles fusibles à 132°. Il bout entre 160 et 170° et se transforme à cette température en son isomère l'isocyanurate de méthyle $C^3O^3(AzCH^3)^3$, fusible à 175° et bouillant à 296°. Le cyanurate de méthyle se dédouble, par l'action de la potasse bouillante, en cyanurate et en alcool méthylique

La potasse bouillante transformera ce dernier en hydrate hexylique :



$$C^2H^3O^2.C^6H^{13} + KOH = C^2H^3O^2K + C^6H^{13}.OH$$

Acétate d'hexyle. — Acétate de potassium. — Hydrate hexylique.

Cette série de réactions permet donc de transformer un hydrocarbure de la série saturée successivement en un chlorure, en un acétate, en un hydrate, et ce dernier n'est autre que l'alcool correspondant à l'hydrocarbure. Nous donnons ici la série de ces carbures d'hydrogène saturés :

CH^4	méthane.
C^2H^6	éthane.
C^3H^8	propane.
C^4H^{10}	butanes.
C^5H^{12}	pentanes.
C^6H^{14}	hexanes.
C^7H^{16}	heptanes.
C^8H^{18}	octanes.
C^9H^{20}	nonanes.
$C^{10}H^{22}$	décanes, etc.

A partir du quatrième terme, jusqu'au terme $C^{16}H^{34}$, tous ces hydrocarbures ont été retirés du pétrole et des produits de la distillation du bitume et de la tourbe. A la fin de cette distillation, lorsque la température s'est élevée au-dessus de 300°, les produits qui passent se prennent en masse solide par le refroidissement. La partie solide se présente, convenablement purifiée, sous forme d'une masse incolore translucide, qui a reçu le nom de *paraffine*. Cette substance est très probablement un mélange de plusieurs hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2}. Son point de fusion varie entre 45° et 65°.

Nous ne pouvons décrire ici tous les corps qui appartiennent à la série dont il s'agit. Mais nous ajouterons un mot sur leur constitution.

Le troisième terme de la série, le propane, C^3H^8, présente la constitution indiquée page 439 et exprimée par la formule $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^3$. C'est un gaz qui se liquéfie à — 17°.

Son homologue supérieur, le butane, C^4H^{10}, présente la constitution $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$ et peut être obtenu par l'action du zinc ou du sodium sur l'iodure d'éthyle (page 506) :



$$2C^2H^5I + Na^2 = 2NaI + C^4H^{10}$$

C'est un gaz incolore, condensable à + 1°. Mais ici se présente un cas d'isomérie remarquable. Il existe un butane isomérique avec le précédent. C'est le triméthyle-méthane $CH(CH^3)^3$, le butane normal étant le diméthyle-éthane $C^2H^4(CH^3)^2$. On comprend la signification de ces mots et de ces formules. Le triméthyle-méthane est du méthane CH^4 dont trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois groupes méthyliques. Le diméthyle-éthane est de l'éthane C^2H^6 dont deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux radicaux méthyliques. Le groupement différent des atomes se traduit ici par des différences de propriétés. Le triméthyle-méthane est un gaz qui ne se condense qu'à — 17°.

Les termes suivants de la série donnent lieu à des isoméries de même genre et d'autant plus nombreuses que leur complication moléculaire est plus grande. Nous ne les décrirons pas ; il nous suffit d'avoir indiqué le principe de ces isoméries.

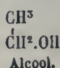
SÉRIE DES ALCOOLS.

L'alcool éthylique, dont nous venons de décrire sommairement les composés les plus importants, n'est pas le seul produit de la fermentation des liquides sucrés. D'autres alcools se forment en petite quantité, dans cette réaction, qui s'opère dans les arts sur une si vaste échelle. Parmi ces alcools *de fermentation* nous signalerons :

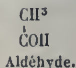
L'alcool	propylique ou hydrate de propyle	$C^3H^7.OH$
—	butylique ou hydrate de butyle	$C^4H^9.OH$
—	amylique ou hydrate d'amyle	$C^5H^{11}.OH$
—	hexylique ou hydrate d'hexyle	$C^6H^{13}.OH$
—	heptylique ou hydrate d'heptyle	$C^7H^{11}.OH$

A chacun de ces alcools correspondent de nombreux composés éthérés dans lesquels les groupes propyle C^3H^7, butyle C^4H^9, amyle C^5H^{11}, etc., se trouvent substitués à l'hydrogène des hydracides ou des oxacides.

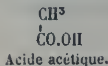
A chacun de ces alcools correspondent, en outre, une aldéhyde et un acide, comme l'aldéhyde ordinaire et l'acide acétique correspondent à l'alcool ordinaire ou hydrate d'éthyle (voy. page 498) :



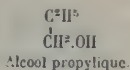
Alcool.

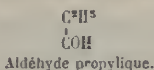


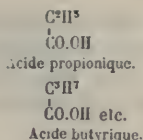
Aldéhyde.

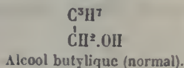


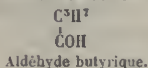
Acide acétique.

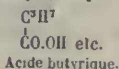

Alcool propylique.


Aldéhyde propylique.


Acide propionique.

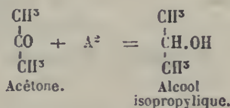

Alcool butylique (normal).


Aldéhyde butyrique.

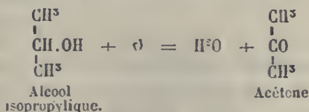

Acide butyrique.

Les alcools que nous considérons renferment tous un groupe $CH^2.OH$ uni à un groupe ou radical alcoolique C^nH^{2n+1}. Lorsque ces alcools s'oxydent pour se convertir en aldéhydes et en acides, ce groupe $CH^2.OH$ se convertit en un groupe COH caractéristique des aldéhydes ou en un groupe CO-OH caractéristique des acides (p. 456 et 454). On appelle ces alcools *primaires*. A partir de l'alcool butylique ces alcools primaires peuvent exister en plusieurs modifications isomériques (page 534). Indépendamment des alcools primaires il en existe d'autres qui sont isomériques avec les précédents et qui s'en distinguent, parce qu'ils ne sauraient donner par l'oxydation les aldéhydes et les acides correspondants. On partage ces isoalcools en *secondaires*, qui renferment un groupe CH.OH, et en tertiaires, qui renferment un groupe C.OH. (Kolbe.) Sans vouloir entrer dans des détails à ce sujet, nous nous bornerons à citer deux exemples.

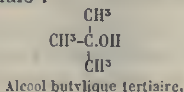
1° En fixant de l'hydrogène sur de l'acétone, M. Friedel a obtenu l'alcool isopropylique :


Acétone. Alcool isopropylique.

Par l'oxydation, cet isoalcool, qui est un alcool secondaire (renfermant le groupe CH.OH), reproduit l'acétone :


Alcool isopropylique. Acétone

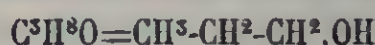
2° M. Boutlerow a découvert un isomère de l'alcool butylique qu'il a nommé *alcool butylique tertiaire*, et dont il représente la constitution par la formule :


Alcool butylique tertiaire.

Cet alcool renferme, comme on le voit, le groupe C.OH. Il ne donne ni aldéhyde, ni acide.

Nous bornant à ces notions sommaires, nous allons énumérer ici les alcools les plus importants.

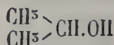
ALCOOL PROPYLIQUE.



$C^3H^8O = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2.OH$

Il a été découvert par M. Chancel dans les huiles provenant de la distillation des eaux-de-vie de marc. C'est un liquide spiritueux, bouillant à 98°. Son iodure C^3H^7I bout à 104°,5. (I. Pierre et Puchot.)

L'*alcool isopropylique* de M. Friedel se forme dans les circonstances qui ont été indiquées plus haut. Sa constitution est exprimée par la formule :



$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH.OH$$

Il bout à 86°. En chauffant le gaz propylène avec de l'acide iodhydrique, on obtient l'iodure d'isopropyle C^3H^7I, qui bout à 92° :



$$\underset{\text{Propylène.}}{CH^3\text{–}CH\text{–}CH^2} + HI = \underset{\text{Iodure d'isopropyle}}{CH^3\text{–}CHI\text{–}CH^3}$$

M. Silva a décrit de nombreux dérivés de l'alcool isopropylique.

ALCOOLS BUTYLIQUES.

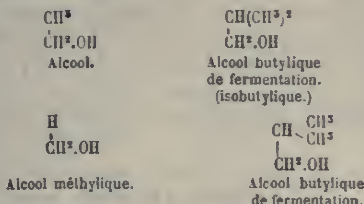


$C^4H^{10}O$

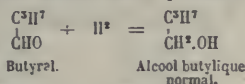
Il en existe quatre. Le plus anciennement connu est l'alcool butylique de fermentation ou isopropylcarbinol, qui a été retiré par M. Wurtz, en 1852, des huiles provenant de la rectification des alcools de betteraves. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur pénétrante, analogue à celle de l'alcool amylique, mais plus spiritueuse. Il se dissout dans 10,5 fois son volume d'eau. Il bout à 109°. Sa densité à 18° = 0,805. Il donne par l'oxydation un acide isomérique avec l'acide butyrique et qu'on a nommé *isobutyrique.*

On le nomme souvent *isobutylique*, et on peut l'envisager comme l'alcool ordinaire dans lequel deux atomes d'hydrogène sont rem-

placés par deux groupes méthyliques ou, ce qui revient au même, comme de l'alcool méthylique dont un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical isopropyle :

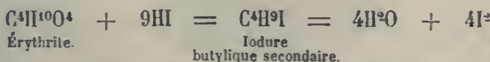


Alcool butylique normal. — M. Lieben a découvert récemment l'alcool butylique normal, isomérique avec l'alcool butylique de fermentation, et qui donne par l'oxydation de l'aldéhyde et de l'acide butyrique. Il a obtenu cet alcool en soumettant le butyral à l'action de l'amalgame de sodium en présence de l'eau :



L'alcool butylique normal est un liquide doué d'une odeur agréable. Il bout à 117°. Sa densité à 0° = 0.824.

Alcool butylique secondaire. — Signalons encore, parmi les autres isomères de l'alcool butylique, l'hydrate de butylène ou alcool butylique secondaire que M. de Luynes a obtenu en réduisant l'érythrite. Ce corps est un alcool secondaire de la forme CH^3-CH^2-CH(OH)-CH^3. Il bout à 98°-100. Densité à 0° = 0,85. L'iodure correspondant CH^3-CH^2-CHI-CH^3 bout à 119°. Il prend naissance dans la réaction suivante :



Alcool butylique tertiaire. — Quant à l'alcool butylique tertiaire de M. Boutlerow, mentionné page 531, il a reçu le nom de *triméthylcarbinol*, en raison de sa constitution indiquée plus haut. C'est un composé cristallisable en prismes orthorhombiques fusibles à 28°. Il bout de 83 à 84°. Il est miscible à l'eau en toutes proportions.

En résumé, on connaît quatre alcools possédant la composition $C^4H^{10}O$ et présentant des relations d'isomérie très remarquables. Leur constitution est indiquée par les formules suivantes :

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH^2	$CH^3\text{-}CH$	CH^2	$CH^3\text{-}C.OH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH^2	$CH^2.OH$	$CH.OH$	CH^3
$\vert$		$\vert$	
$CH^2.OH$		CH^3	
Alcool butylique normal (primaire) (Lieben).	Alcool butylique de fermentation (primaire) (Wurtz).	Alcool butylique secondaire (de Luynes).	Alcool butylique tertiaire (Boutlerow).

ALCOOLS AMYLIQUES.



$C^5H^{12}O$

La théorie prévoit l'existence de huit alcools amyliques isomériques, savoir :

1° Quatre alcools primaires qu'on peut envisager comme formés par substitution de groupes alcooliques divers à 1 atome d'hydrogène du groupe CH^3 de l'alcool méthylique :

H	$C(CH^3)^3$	$CH\begin{smallmatrix}<CH^3\\<C^2H^5\end{smallmatrix}$	$CH^2.C^3H^7$	$CH^2\text{-}C^3H^7i$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$
Alcool méthylique.	Inconnu.	Alcool amylique actif.	Alcool amylique normal (butylcarbinol)	Alcool amylique de fermentation (isobutylcarbinol).

Le groupe $CH^2\text{-}C^3H^7$ que renferme l'alcool amylique normal n'est autre que le butyle normal $CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$. Le groupe $CH^2\text{-}C^3H^7i$ est l'isobytyle $CH^2\text{-}CH\begin{smallmatrix}<CH^3\\<CH^3\end{smallmatrix}$ (page 532).

2° Trois alcools amyliques secondaires. Dans ces alcools la substitution porte sur deux atomes d'hydrogène du groupe CH^3 de l'alcool méthylique :

H	C^2H^5	C^3H^7	C^3H^7i
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$H\text{-}CH.OH$	$C^2H^5\text{-}CH.OH$	$CH^3\text{-}CH.OH$	$CH^3\text{-}CH.OH$
Alcool méthylique.	Diéthylcarbinol.	Propylméthylcarbinol.	Isopropylméthylcarbinol.

3° Enfin un alcool amylique tertiaire, diméthyléthylcarbinol, engendré par la substitution de trois groupes alcooliques à trois atomes d'hydrogène du groupe CH^3 de l'alcool méthylique :

H	C^2H^5
$\vert$	$\vert$
$H\text{-}C.OH$	$CH^3\text{-}C.OH$
$\vert$	$\vert$
H	CH^3
Alcool méthylique.	Diméthyl ethyl carbinol ou alcool amylique tertiaire.

Parmi tous ces alcools nous ne pouvons décrire ici que trois primaires et le tertiaire, qui est connu depuis longtemps sous le nom d'*hydrate d'amylène*.

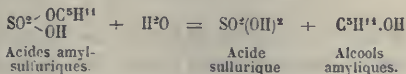
Alcool amylique normal, $CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2.OH$. — M. Lieben a obtenu cet alcool en faisant réagir l'hydrogène naissant sur le valéral, l'aldéhyde de l'acide valérique normal. C'est un liquide presque insoluble dans l'eau, bouillant à 137°. Sa densité est = 0,829 à 0°. Soumis à l'action des réactifs oxydants, il se convertit en acide valérique normal.

Son chlorure $C^5H^{11}Cl$ bout à 106-107°. On peut le préparer en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'alcool normal. Il a été obtenu aussi par chloruration du pentane normal $CH^3\text{-}(CH^2)^3\text{-}CH^3$, par la méthode indiquée page 528.

Alcool amylique de fermentation.—Il est constitué en grande partie par l'isobutylcarbinol inactif $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2.OH$, mais il renferme aussi, en proportions variables, l'alcool amylique actif.

On le retire, par distillation, des huiles de betteraves et de pommes de terre, ainsi que de l'huile de marc de raisin. Pour en isoler l'isobutylcarbinol ou alcool amylique inactif, on peut employer le procédé suivant, qui a été indiqué par M. Pasteur :

On convertit l'alcool amylique brut en acide amylsulfurique, en le traitant par l'acide sulfurique. Le liquide étendu d'eau et saturé par le carbonate de baryum fournit, après filtration et évaporation, deux amylsulfates de baryum : l'un, moins soluble que l'autre, cristallise d'abord ; l'autre reste dans les eaux mères. Décomposés par l'acide sulfurique, ces deux sels de baryum fournissent les acides amylsulfuriques correspondants. Le premier, étant soumis à l'ébullition avec l'eau, fournit l'alcool amylique inactif ; le second l'alcool amylique actif :

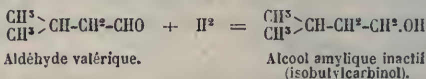


$$SO^2\!<\!\begin{matrix}OC^5H^{11}\\OH\end{matrix} + H^2O = SO^2(OH)^2 + C^5H^{11}.OH$$

Acides amylsulfuriques. — Acide sulfurique — Alcools amyliques.

L'alcool amylique inactif ou isobutylcarbinol a été obtenu par synthèse, à l'aide d'un procédé qui en fixe la constitution (Balbiano). Le point de départ est l'alcool butylique de fermentation ou isobutylique, dont le groupement a été établi avec certitude par M. Erlenmeyer. Cet alcool est converti en iodure, puis en cyanure par les

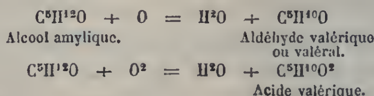
procédés connus. Décomposé par la potasse, le cyanure de butyle fournit l'acide valérique inactif (page 580). Ce dernier est converti en aldéhyde à l'aide d'une méthode que l'on doit à Piria et qui consiste à distiller le sel de baryum avec du formiate calcique (page 556). On obtient ainsi l'aldéhyde valérique inactive, laquelle étant soumise à l'action de l'hydrogène naissant, fournit l'alcool amylique inactif :



$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CHO + H^2 = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2.OH$$

Aldéhyde valérique. — Alcool amylique inactif (isobutylcarbinol).

Propriétés. — L'isobutylcarbinol constitue, à l'état de pureté, un liquide incolore, un peu oléagineux, soluble dans 50 p. d'eau à 13°. Il bout à 131°,4. Sa densité à 0° = 0,825. Soumis à l'oxydation, il donne l'aldéhyde et l'acide valérique inactifs :



$$C^5H^{12}O + O = H^2O + C^5H^{10}O$$

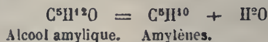
Alcool amylique. — Aldéhyde valérique ou valéral.

$$C^5H^{12}O + O^2 = H^2O + C^5H^{10}O^2$$

Acide valérique.

L'alcool amylique de fermentation brut est un liquide oléagineux doué d'une odeur désagréable. Il bout de 129 à 132°. Il dévie le plan de polarisation à gauche, mais son pouvoir rotatoire est variable ; car il renferme, à l'état de mélange, des proportions variables d'alcool amylique actif.

Distillé avec du chlorure de zinc, il se déshydrate en donnant de l'amylène ordinaire, qui est lui-même un mélange de plusieurs amylènes isomériques où domine le triméthyltéthylène que nous décrivons ci-après :



$$C^5H^{12}O = C^5H^{10} + H^2O$$

Alcool amylique. — Amylènes.

On a décrit un grand nombre de dérivés amyliques dans lesquels le groupe amyle tient la place de l'éthyle des corps éthylés. Nous nous bornons à signaler ici les composés suivants :

L'*oxyde d'amyle* $\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\!>O$, qui se forme en même temps que l'amylène, par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool amylique brut (Williamson). C'est un liquide incolore, doué d'une odeur suave, bouillant à 176°.

Le chlorure d'amyle, $C^5H^{11}Cl$, est un liquide incolore, doué d'une odeur suave et bouillant à 101°,4.

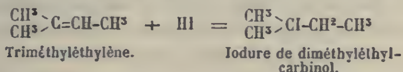
Le *bromure d'amyle*, $C^5H^{11}Br$, bout à 120°,4.

L'*iodure d'amyle*, $C^5H^{11}I$, qu'on prépare par un procédé analogue à celui qui fournit l'iodure d'éthyle (page 517), est un liquide incolore qui brunit à la lumière. Densité à 0° = 1,4676. Point d'ébullition 148°.

Alcool amylique actif. — L'alcool amylique brut en renferme en moyenne 13 p. 0/0. On a indiqué plus haut une méthode de séparation des deux alcools. M. A. Le Bel a indiqué le moyen suivant, qui convient mieux pour l'obtention de l'alcool amylique actif. Lorsqu'on dirige dans le mélange des deux alcools un courant de gaz chlorhydrique, l'alcool inactif est attaqué d'abord, par distillation, et converti en chlorure; l'alcool actif reste après la séparation, du chlorure inactif.

Cet alcool bout à 127°. Il dévie à gauche le plan de polarisation. $[\alpha]_D = -4°,4$. Son chlorure bout entre 97 et 99°; son iodure à 144-145°. Par oxydation il donne l'acide valérique actif.

Alcool amylique tertiaire ou hydrate d'amylène. — Pour obtenir cet alcool on traite par l'acide iodhydrique le triméthyléthylène (page 593), qui forme la plus grande partie de l'amylène brut :



Cet iodure, traité par l'eau et l'oxyde d'argent, fournit l'hydrate de diméthyléthylcarbinol, qui est l'alcool amylique tertiaire.

Cet alcool est un liquide incolore mobile, doué d'une odeur un peu camphrée. Il bout à 102°,5 et se prend à — 12° en une masse cristalline. Vers 200° il se dédouble en amylène et en eau : de là le nom d'hydrate d'amylène. (A. Wurtz.)

Son chlorure bout à 86°; son bromure à 108-109°; son iodure à 127°-128°.

Soumis à l'oxydation, il fournit de l'acide acétique et de l'acétone.

ALCOOLS SUPÉRIEURS.

Après avoir décrit, avec quelques détails, les premiers termes de la série des alcools saturés, nous devons nous borner à mentionner brièvement les termes supérieurs de la série.

Alcools hexyliques et heptyliques. — M. Faget avait annoncé que les résidus de la distillation de l'huile de marc de raisin renfermaient une petite quantité d'alcools *hexylique*, $C^6H^{14}O$, et *heptylique*, $C^7H^{16}O$. Ces alcools n'ont pas été retrouvés dans ce produit.

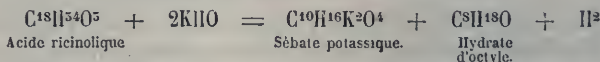
L'alcool hexylique normal a été retiré de l'huile volatile de la graine de l'*Heracleum giganteum*, huile qui renferme le butyrate d'hexyle, $C^4H^7O^2.C^6H^{13}$. L'alcool hexylique normal bout de 157° à 158°.

L'alcool heptylique normal, $C^7H^{16}O$, a été obtenu par l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde œnanthylique $C^7H^{14}O$. Il bout de 175° à 177° et possède une odeur aromatique.

Alcools octyliques, $C^8H^{18}O$. — L'alcool octylique normal se rencontre à l'état d'éther acétique, $C^2H^3O^2.C^8H^{17}$, dans l'huile volatile de la graine de l'*Heracleum spondylium* et de l'*Heracleum giganteum*. On le sépare de cet éther en décomposant celui-ci par la potasse bouillante. Son point d'ébullition est situé entre 190 et 192°.

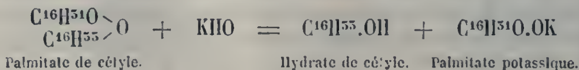
On doit à M. Bouis la découverte d'un alcool octylique secondaire.

En distillant un des acides provenant de la saponification de l'huile de ricin, l'acide ricinolique, avec la potasse caustique, M. Bouis l'a dédoublé en acide sébacique et en un alcool secondaire. C'est l'alcool octylique, $C^8H^{18}O$, liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 178°. L'équation suivante exprime la réaction qui lui donne naissance :



$$\underset{\text{Acide ricinolique}}{C^{18}H^{34}O^3} + 2KHO = \underset{\text{Sébate potassique.}}{C^{10}H^{16}K^2O^4} + \underset{\text{Hydrate d'octyle.}}{C^8H^{18}O} + H^2$$

Alcool cétylique. — On désigne sous le nom de *blanc de baleine* ou *spermaceti* la partie concrète d'une huile qui remplit les sinus crâniens du cachalot et d'autres cétacés. Convenablement purifié, ce corps se présente en belles lames nacrées, fusibles à 49°. C'est un éther composé, dont la nature a été reconnue par M. Chevreul en 1823. En le soumettant à l'action de la potasse, ce chimiste l'a dédoublé en acide palmitique et en un alcool qu'il a nommé *éthal*, pour marquer son analogie avec l'alcool et l'éther. On le nomme aujourd'hui *alcool cétylique* ou *hydrate de cétyle :*



$$\underset{\text{Palmitate de cétyle.}}{\begin{matrix}C^{16}H^{31}O\\C^{16}H^{33}\end{matrix}\Big\rangle O} + KHO = \underset{\text{Hydrate de cétyle.}}{C^{16}H^{33}.OH} + \underset{\text{Palmitate potassique.}}{C^{16}H^{31}O.OK}$$

Il appartient à la même série homologue que les alcools précédents.

Alcools des cires. — Les alcools les plus complexes appartenant à cette série ont été retirés des cires par M. Brodie. La cire d'abeille ordinaire est un mélange d'un acide gras, $C^{27}H^{54}O^{2}$, qu'on désigne sous le nom d'acide *cérotique* (cérine), et d'un éther composé, le *palmitate de myricyle* (myricine). On sépare ces deux corps par l'alcool, qui dissout facilement le premier, difficilement le second. En soumettant le palmitate de myricyle à l'action de la potasse, on l'a dédoublé en acide palmitique et en *hydrate de myricyle* ou alcool myricique, $C^{30}H^{62}O$.

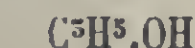
La *cire de Chine* est un éther composé. C'est du cérotate de céryle qu'on dédouble par l'action de la potasse en acide cérotique et en *hydrate de céryle* ou *alcool cérylique*, $C^{27}H^{56}O$.

Les hydrates de cétyle, de céryle et de myricyle sont des corps solides.

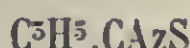
ALCOOL ALLYLIQUE.


$C^{3}H^{5}\,OH$

Tous les alcools que nous venons de mentionner appartiennent à la série homologue $C^{n}H^{2n+2}O$. Il existe d'autres alcools monoatomiques qui appartiennent à des séries différentes, c'est-à-dire dans lesquels on constate des rapports différents entre le nombre des atomes de carbone et celui des atomes d'hydrogène. Parmi ces autres alcools, un des plus importants est l'alcool *allylique* ou *hydrate d'allyle*, ainsi nommé à cause des rapports qui existent entre ce corps et l'essence d'ail, qui est le sulfure d'allyle. Une autre essence naturelle, l'essence de moutarde, est le sulfocyanate d'allyle :

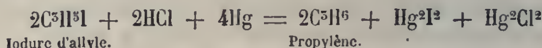

$C^{3}H^{5}.OH$
Hydrate d'allyle.


$(C^{3}H^{5})^{2}S$
Sulfure d'allyle.


$C^{3}H^{5}.CAzS$
Sulfocyanate d'allyle.

MM. Hofmann et Cahours ont préparé artificiellement l'hydrate d'allyle et un grand nombre de ses dérivés à l'aide de l'iodure d'allyle, $C^{3}H^{5}I$, qui prend naissance lorsqu'on décompose la glycérine par l'iodure de phosphore, $Ph^{2}I^{4}$. (Berthelot et de Luca.) Cet iodure, qui est à l'alcool allylique ce que l'iodure d'éthyle est à l'alcool ordinaire, est un liquide incolore, doué d'une légère odeur piquante et alliacée, bouillant à 101°.

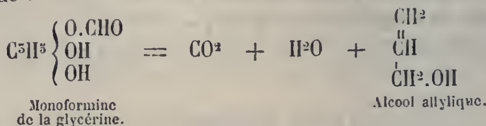
Chauffé avec du mercure et de l'acide chlorhydrique concentré, il donne du gaz propylène pur (Berthelot) :



$$2C^3H^5I + 2HCl + 4Hg = 2C^3H^6 + Hg^2I^2 + Hg^2Cl^2$$

Iodure d'allyle. Propylène.

MM. Tollens et Henninger ont fait connaître un procédé de préparation très simple de l'alcool allylique. Il consiste à faire réagir l'acide formique, ou l'acide oxalique qui lui donne naissance, sur la glycérine à la température de 220°. On purifie, par rectification, sur de la chaux l'alcool allylique qui distille. Dans cette réaction, il se forme d'abord une monoformine de la glycérine qui se décompose ensuite à 220° en acide carbonique, eau et alcool allylique :



$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.CHO\\OH\\OH\end{matrix}\right. = CO^2 + H^2O + \begin{matrix}CH^2\\ \| \\ CH\\ | \\ CH^2.OH\end{matrix}$$

Monoformine de la glycérine. Alcool allylique.

On voit que la monoformine subit une véritable réduction.

L'alcool allylique constitue un liquide incolore, bouillant à 97° et doué d'une odeur spiritueuse et piquante. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau. Densité à 0° = 0,858.

L'alcool allylique est un composé non saturé ; il peut fixer directement deux atomes d'hydrogène pour former de l'alcool propylique normal :



$$CH^2{=}CH{-}CH^2\,OH + H^2 = CH^3{-}CH^2{-}CH^2.OH$$

Alcool allylique. Alcool propylique.

Il absorbe le chlore avec dégagement de chaleur pour former de l'alcool propylique dibromé.



$$CH^2Br{-}CHBr{-}CH^2.OH$$

Oxydé par l'oxyde d'argent, il se convertit en acroléine et acide acrylique (page 583).

AMMONIAQUES COMPOSÉES OU AMINES

M. Wurtz a nommé ainsi des combinaisons basiques résultant de la substitution des radicaux des alcools, tels que le méthyle,

l'éthyle, etc., à l'hydrogène de l'ammoniaque. Cette substitution peut aller plus ou moins loin. Un, deux, trois atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par autant de groupes alcooliques. De là diverses classes d'ammoniaques composées ou substituées, qu'on a désignées sous le nom de primaires, de secondaires, de tertiaires :

	AMINES PRIMAIRES	AMINES SECONDAIRES.	AMINES TERTIAIRES.
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Az$
Ammoniaque.	Méthylamine	Diméthylamine.	Triméthylamine.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$.	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$
	Éthylamine.	Diéthylamine.	Triéthylamine.

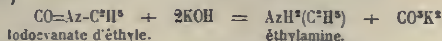
Enfin, on connaît des bases, et ce sont les plus énergiques de toutes, qui dérivent de l'hydrate d'ammonium par la substitution d'un radical alcoolique à 4 atomes d'hydrogène :

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.OH$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az.OH$
Hydrate d'ammonium.	Hydrate de tétréthylammonium.

Ces dernières bases, qui sont les bases ammoniées, ainsi que les amines secondaires et tertiaires, ont été découvertes par M. Hofmann.

Les ammoniaques composées prennent naissance dans les réactions suivantes :

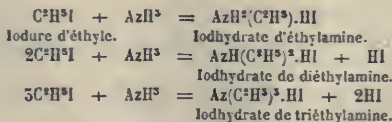
1° Décomposition d'un d'éther isocyanique ou isocyanurique par la potasse. Elle donne naissance à des ammoniaques primaires (A. Wurtz) :



$$CO{=}Az\text{-}C^2H^5 + 2KOH = AzH^2(C^2H^5) + CO^3K^2$$

Iodocyanate d'éthyle. éthylamine.

2° Action des bromures ou iodures alcooliques sur l'ammoniaque (A. W. Hofmann) :



$$C^2H^5I + AzH^3 = AzH^2(C^2H^5).HI$$

Iodure d'éthyle. Iodhydrate d'éthylamine.

$$2C^2H^5I + AzH^3 = AzH(C^2H^5)^2.HI + HI$$

Iodhydrate de diéthylamine.

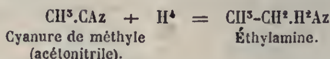
$$3C^2H^5I + AzH^3 = Az(C^2H^5)^3.HI + 2HI$$

Iodhydrate de triéthylamine.

4° Décomposition des carbylamines par les acides étendus (A. Gautier, page 518) ;

5° Réduction du nitrométhane et de ses homologues par l'hydrogène naissant (V. Meyer, page 519);

5° Action de l'hydrogène naissant sur les cyanures alcooliques, ou nitriles (Mendius) :

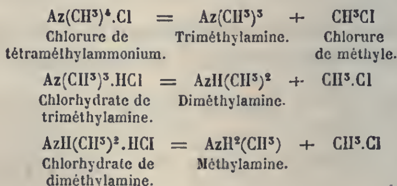


$$CH^3.CAz + H^4 = CH^3\text{-}CH^2.H^2Az$$

Cyanure de méthyle (acétonitrile). — Éthylamine.

Propriétés générales. — Les ammoniaques composées sont des bases énergiques qui offrent une grande analogie avec l'ammoniaque elle-même, dont elles possèdent l'odeur vive, la solubilité dans l'eau, l'alcalinité prononcée. Les plus simples sont des gaz combustibles ou des liquides très volatils. Leur caractère basique s'accroît, chose curieuse, avec le degré de substitution ; ainsi, la triéthylamine est une base plus forte que l'éthylamine et l'ammoniaque, qu'elle déplace de ses combinaisons. Les hydrates des bases quaternaires ou *ammoniées* sont presque caustiques, à la façon de la potasse. Toutes les ammoniaques composées forment avec le chlorure platinique des sels doubles, cristallisables, comparables au chloroplatinate d'ammonium. Elles peuvent remplacer l'ammoniaque dans l'alun ammoniacal.

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche leurs chlorhydrates, ils se dédoublent en chlorure alcoolique et en amines d'un degré inférieur, réaction qui fournit le moyen de simplifier leurs molécules par une sorte de substitution inverse :



$$Az(CH^3)^4.Cl = Az(CH^3)^3 + CH^3Cl$$

Chlorure de tétraméthylammonium. — Triméthylamine. — Chlorure de méthyle.

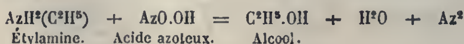
$$Az(CH^3)^3.HCl = AzH(CH^3)^2 + CH^3.Cl$$

Chlorhydrate de triméthylamine. — Diméthylamine.

$$AzH(CH^3)^2.HCl = AzH^2(CH^3) + CH^3.Cl$$

Chlorhydrate de diméthylamine. — Méthylamine.

Action de l'acide nitreux. — L'acide nitreux convertit les amines primaires en alcools, avec formation d'eau et dégagement d'azote :

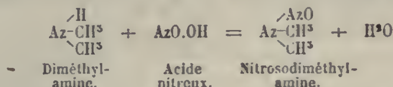


$$AzH^2(C^2H^5) + AzO.OH = C^2H^5.OH + H^2O + Az^2$$

Étylamine. — Acide azoteux. — Alcool.

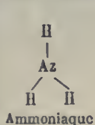
Le même acide exerce sur les amines secondaires une action emarquable : il donne naissance à des *bases nitrosées* ou *nitrosa-*

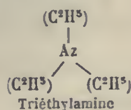
mines, formées par la substitution du groupe nitrosyle AzO à l'unique atome d'hydrogène du reste ammoniacal AzH (imidogène) :

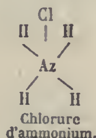


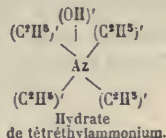
Les nitrosamines sont des liquides oléagineux, insolubles dans l'eau, distillables sans décomposition, généralement inaltérables par les acides et par les alcalis. Additionnées de phénol et d'acide sulfurique, elles donnent des colorations intenses. Lorsqu'on les traite, en solution alcoolique, par la poudre de zinc et l'acide acétique, elles se convertissent, sous l'influence de l'hydrogène naissant, en hydrazines disubstituées (voir p. 544).

Constitution des ammoniaques substituées et de leurs congénères. — Dans les ammoniaques substituées, l'azote joue le rôle d'élément triatomique ou trivalent. Mais on sait qu'il peut manifester deux autres valences. Dans le sel ammoniac, il est pentatomique ou quintivalent. Il joue précisément le rôle d'un élément quintivalent dans les bases ammoniées .

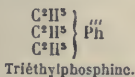

Ammoniaque.

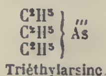

Triéthylamine

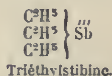

Chlorure d'ammonium.


Hydrate de tétréthylammonium.

On peut rattacher aux ammoniaques substituées diverses combinaisons organiques qui offrent la même constitution, et dans lesquelles l'azote est remplacé par un élément analogue, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, par exemple. On a découvert un grand nombre de corps qui se rattachent à ces combinaisons, dont voici les principales :


Triéthylphosphine.


Triéthylarsine.

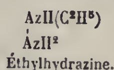

Triéthylstibine.

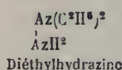
Hydrazines.— Les bases azotées que nous venons de considérer appartiennent soit au type AzX^3, soit au type AzX^5. On a découvert récemment une nouvelle classe de dérivés azotés qui se rapportent au type Az^2X^4.

On sait que le groupe AzH^2 (amidogène) n'existe pas à l'état de liberté. Si l'on parvenait à l'isoler, il est probable qu'il s'unirait à lui-même pour former une molécule double :

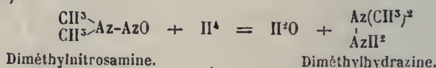


M. Fischer vient de faire connaître divers dérivés substitués de ce corps Az^2H^4, dérivés qu'il nomme *hydrazines*. Il a décrit une *éthylhydrazine* et une *diéthylhydrazine :*



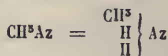


La diméthyle et la diéthylhydrazine se forment par l'action de l'hydrogène naissant sur les composés nitrosés correspondants (page 545) :

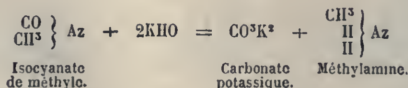


Les hydrazines se rapprochent beaucoup des amines par leurs propriétés physiques et chimiques. Ce sont des liquides très volatils, doués d'une odeur ammoniacale, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

MÉTHYLAMINE.



Pour préparer ce corps, on fait bouillir avec de la potasse l'isocyanate ou l'isocyanurate de méthyle, on condense dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique les vapeurs qui se dégagent : il se forme du chlorhydrate de méthylamine :



La solution étant évaporée à siccité, on fond le résidu, on le laisse refroidir, puis on le mélange, avec le double de son poids de chaux caustique en poudre, et l'on chauffe doucement ce mé-

lange. Il se dégage du gaz méthyliac qu'on recueille sur la cuve à mercure. (A Wurtz.)

La méthylamine est un gaz incolore qui se condense à quelques degrés au-dessous de 0° en un liquide léger. Elle est inflammable et brûle avec une flamme pâle. Son odeur est fortement ammoniacale et rappelle en même temps celle de la marée. C'est le plus soluble de tous les gaz. 1 volume d'eau à 12°,5 en absorbe 1153 volumes.

La solution aqueuse de méthylamine possède l'odeur du gaz, une saveur caustique et une forte réaction alcaline. Elle précipite les oxydes métalliques de leurs solutions, comme fait l'ammoniaque.

Expérience. — Dans une solution de sulfate de cuivre, je verse une solution de méthylamine ; je vois d'abord apparaître un précipité bleu clair, qui disparaît si je verse un excès de méthylamine. La liqueur est alors d'un beau bleu comme l'eau céleste.

Chlorhydrate de méthylamine, $CH^5Az.HCl$. — Il se distingue du chlorhydrate d'ammoniaque par sa solubilité dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en grandes lames incolores, déliquescentes. Il forme avec le chlorure de platine un précipité jaune, soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en paillettes d'un jaune d'or. C'est un *chloroplatinate*, $(CH^5Az,HCl)^2,PtCl^4$.

DIMÉTHYLAMINE, TRIMÉTHYLAMINE, HYDRATE DE TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM.

On doit à M. Hofmann la découverte de ces composés.

La *diméthylamine*, $(CH^3)^2HAz$, est un gaz combustible qui se liquéfie au-dessous de +8°.

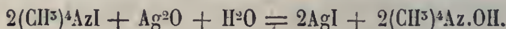
La *triméthylamine*, $(CH^3)^3Az$, existe toute formée dans le *Chenopodium vulvaria*, dans les fleurs du *Cratægus oxyacantha*, dans la saumure des harengs, dans l'huile de foie de morue, dans l'huile du goudron du gaz. M. Vincent la retire, avec ses congénères, des produits de la distillation des vinasses de betteraves.

A la température ordinaire, la triméthylamine est un gaz; elle se liquéfie au-dessous de + 9°. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle possède une odeur ammoniacale intense et une forte réaction alcaline. Elle s'unit directement à l'iodure de méthyle pour former l'iodure de tétraméthylammonium :



$$(CH^3)^3Az + CH^3I = (CH^3)^4AzI.$$

Cet iodure possède l'apparence d'un sel minéral. Il est soluble dans l'eau. La solution, traitée par l'oxyde d'argent, donne de l'iodure d'argent et de l'hydrate de tétraméthylammonium :



$$2(CH^3)^4AzI + Ag^2O + H^2O = 2AgI + 2(CH^3)^4Az.OH.$$

Ce dernier corps est très soluble dans l'eau et caustique. Soumis à la distillation sèche, il se dédouble en triméthylamine et en alcool méthylique :



$$(CH^3)^4Az.OH = CH^3.OH + (CH^3)^3Az$$

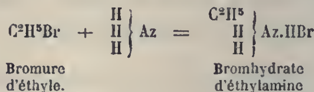
ÉTHYLAMINE.



$$C^2H^7Az = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

On prépare l'éthylamine par un procédé tout à fait analogue à celui qui donne la méthylamine (page 544), savoir : en décomposant l'isocyanate ou l'isocyanurate d'éthyle par la potasse bouillante, et condensant les vapeurs d'éthylamine dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate d'éthylamine sec est décomposé par la chaux caustique (A. Wurtz).

Un autre procédé a été indiqué par M. Hofmann. Il consiste à faire réagir l'ammoniaque sur le bromure ou sur l'iodure d'éthyle :



$$C^2H^5Br + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.HBr$$

Bromure d'éthyle. — Bromhydrate d'éthylamine

Il est à remarquer d'ailleurs que ce procédé fournit un mélange d'amines éthylées (page 541). L'éthylamine est un liquide incolore, mobile, léger. Elle bout à 18°,7. Son odeur est forte et tout à fait semblable à celle de l'ammoniaque.

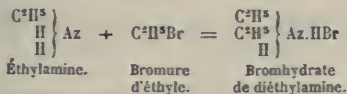
L'éthylamine est inflammable. Elle se mêle en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Sa solution aqueuse est caustique. Elle précipite la plupart des sels métalliques comme la solution d'ammoniaque. Elle redissout l'hydrate cuivrique, comme celle-ci, en formant une sorte d'eau céleste.

Chlorhydrate d'éthylamine, C^2H^7Az,HCl. — Ce sel cristallise en grandes lames déliquescentes, solubles dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse donne avec le bichlorure de platine un précipité

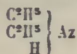
formé par des paillettes jaunes, solubles dans l'eau bouillante et qui constituent le chloroplatinate $(C^2H^7Az,HCl)^2 + PtCl^4$.

DIÉTHYLAMINE, TRIÉTHYLAMINE, HYDRATE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM.

Diéthylamine. — En chauffant l'éthylamine avec du bromure d'éthyle, M. Hofmann a obtenu le bromhydrate de diéthylamine :

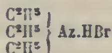


Ce sel, décomposé par un alcali, donne la *diéthylamine*,



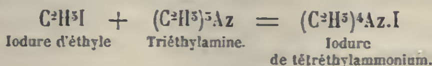
qui est un liquide bouillant à 57°,5, doué d'une odeur ammoniacale.

Triéthylamine. — Par une réaction semblable, la diéthylamine décomposant à son tour le bromure d'éthyle, il se forme du bromhydrate de triéthylamine,



dont les alcalis dégagent la *triéthylamine*, liquide incolore, bouillant à 91°, doué d'une odeur ammoniacale et d'une réaction fortement alcaline.

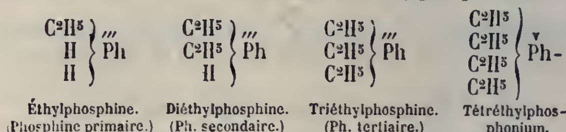
Hydrate de tétréthylammonium. — Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange d'iodure d'éthyle et de triéthylamine, les deux corps se combinent et forment le composé que M. Hofmann a nommé *iodure de tétréthylammonium :*



Traité par l'oxyde d'argent et d'eau, ce dernier corps donne de l'iodure d'argent et de l'hydrate de tétréthylammonium $(C^2H^5)^4Az.OH$, base puissante, cristallisable, très soluble dans l'eau, comparable dans son énergie à la potasse caustique.

ÉTHYLPHOSPHINES.

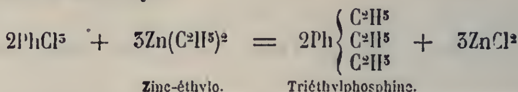
On connaît les phosphines éthyliques primaire, secondaire et tertiaire, ainsi que les combinaisons du tétréthylphosphonium :



$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}\overset{'''}{Ph} \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\overset{'''}{Ph} \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\overset{'''}{Ph} \quad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\overset{v}{Ph}-$$

Éthylphosphine. (Phosphine primaire.) Diéthylphosphine. (Ph. secondaire.) Triéthylphosphine. (Ph. tertiaire.) Tétréthylphosphonium.

Les deux premières ont été découvertes récemment par M. Hofmann. La troisième est due aux beaux travaux de MM. Cahours et Hofmann, qui l'ont obtenue par l'action du trichlorure de phosphore sur le zinc-éthyle :

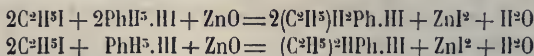


$$2PhCl^3 + 3Zn(C^2H^5)^2 = 2Ph\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + 3ZnCl^2$$

Zinc-éthyle. Triéthylphosphine.

Il est nécessaire d'opérer à l'abri de l'air et d'étendre le zinc-éthyle avec de l'éther anhydre.

La monéthylphosphine et la diéthylphosphine se produisent lorsqu'on fait réagir l'iodure de méthyle sur l'iodure de phosphonium PhH^4I (iodhydrate d'hydrogène phosphoré $PH^3.HI$, page 178), en présence d'oxyde de zinc :



$$2C^2H^5I + 2PhH^3.HI + ZnO = 2(C^2H^5)H^2Ph.HI + ZnI^2 + H^2O$$
$$2C^2H^5I + PhH^3.HI + ZnO = (C^2H^5)^2HPh.HI + ZnI^2 + H^2O$$

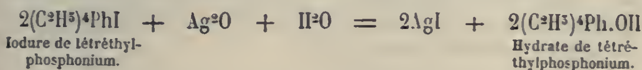
Les deux réactions s'accomplissant simultanément, on obtient à la fois les deux phosphines. Pour les séparer, on met à profit l'action qu'exerce l'eau sur les deux iodhydrates qui ont pris naissance. L'iodhydrate de monéthylphosphine est décomposé par l'eau, comme l'est l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, tandis que l'iodhydrate de diéthylphosphine n'est décomposé que par l'action des alcalis. Il suffit donc d'ajouter de l'eau au produit de la réaction pour mettre la monéthylphosphine en liberté. Lorsque celle-ci a été complètement chassée par la chaleur, on ajoute de la potasse au résidu, de manière à dégager la diéthylphosphine. Ces opérations doivent se faire dans un courant d'hydrogène.

Monéthylphosphine, $(C^2H^5)H^2Ph$. — Liquide incolore, plus léger que l'eau, insoluble dans l'eau, bouillant à 25°. Il est doué d'une odeur des plus désagréables. Il s'enflamme au contact du chlore et de l'acide azotique. Son *iodhydrate* est en belles tables quadrangulaires blanches.

Diéthylphosphine, $(C^2H^5)^2HPh$. — Liquide incolore, plus léger que l'eau, bouillant à 85°. Ce corps est très avide d'oxygène et peut s'enflammer spontanément au contact de l'air.

Triéthylphosphine, $(C^2H^5)^3Ph$. — Elle constitue un liquide incolore, bouillant à 127°, 5. Densité = 0,812 à 15°. Elle se combine directement avec l'oxygène, en donnant l'*oxyde de triéthylphosphine* $(C^2H^5)^3PhO$. Ce dernier est un corps solide, cristallin, très soluble dans l'eau et dans l'alcool; il distille à 240°.

Traitée par l'iodure d'éthyle, la triéthylphosphine donne l'iodure de tétréthylphosphonium $(C^2H^5)^4PhI$, composé qui s'obtient en fort beaux cristaux. Cet iodure, traité par l'oxyde d'argent humide, fournit l'hydrate correspondant, qui constitue une base très énergique :

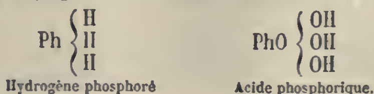


$$2(C^2H^5)^4PhI + Ag^2O + H^2O = 2AgI + 2(C^2H^5)^4Ph.OH$$

Iodure de tétréthylphosphonium. — Hydrate de tétréthylphosphonium.

PRODUITS D'OXYDATION DES ÉTHYLPHOSPHINES.

Traités par l'acide azotique fumant, dans des conditions convenables, les éthylphosphines se comportent d'une manière très caractéristique. La monéthylphosphine se transforme en un acide bibasique, l'*acide monéthylphosphinique*; la diéthylphosphine donne l'*acide diéthylphosphinique* monobasique. La triéthylphosphine donne un oxyde indifférent, signalé plus haut. Si à ces faits on ajoute que l'hydrogène phosphoré fournit dans les mêmes circonstances l'acide phosphorique, on voit qu'on peut envisager les produits d'oxydation des éthylphosphines comme de l'acide phosphorique dans lequel 1, 2 ou 3 groupes OH sont remplacés par autant de groupes éthyliques :



$$Ph\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad PhO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Hydrogène phosphoré — Acide phosphorique.

$$Ph \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$
Monéthylphosphine.

$$PhO \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ O\,H \\ O\,H \end{matrix} \right.$$
Acide monéthylphosphinique.

$$Ph \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right.$$
Diéthylphosphine.

$$PhO \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ O\,H \end{matrix} \right.$$
Acide diéthylphosphinique.

$$Ph \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$$
Triéthylphosphine.

$$PhO \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$$
Oxyde de triéthylphosphine

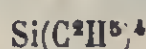
On peut aussi rapprocher les acides monéthylphosphonique et diéthylphosphinique des acides phosphoreux et hypophosphoreux :

$H^2PhO.OH$ — Acide hypophosphoreux.

$(C^2H^5)^2PhO.OH$ — Acide diéthylphosphinique.

Il existe des combinaisons de l'arsenic avec l'éthyle tout à fait analogues aux phosphines ; nous les avons déjà signalées. On connaît en outre les combinaisons éthylées correspondantes au cacodyle et à ses dérivés (page 504).

SILICIUM-ÉTHYLE.


$Si(C^2H^5)^4$

On obtient ce composé en traitant le chlorure de silicium par le zinc-éthyle :

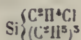

$$SiCl^4 + 2Zn(C^2H^5)^2 = 2ZnCl^2 + Si(C^2H^5)^4$$

Le silicium-tétréthyle est un liquide incolore, mobile, non décomposable par l'eau, et qui brûle au contact d'un corps enflammé avec une flamme très éclairante, en répandant des fumées blanches d'acide silicique. Il est assez indifférent et se comporte, en tout point, comme un hydrogène carboné $C(C^2H^5)^4 = C^9H^{20}$ dans lequel un atome de carbone serait remplacé par un atome de silicium. De fait, son analogue le silicium-méthyle, liquide bouillant à 30°, répond au *tétraméthylméthane* C^5H^{12}, carbure d'hydrogène bouillant à 10° :

$Si(C^2H^5)^4$	$Si(CH^3)^4$	$C(CH^3)^4$
Silicium-éthyle.	Silicium-méthyle.	Tétraméthylméthane.

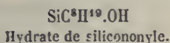
Les faits suivants, découverts par M. Friedel, démontrent l'analogie des combinaisons du silicium dont il s'agit avec les carbures d'hydrogène.

Lorsqu'on le soumet à l'action du chlore, le silicium-éthyle échange un atome d'hydrogène contre un atome de chlore et forme le chlorure



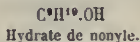
$$Si\begin{cases}C^2H^4Cl\\(C^2H^5)^3\end{cases}$$

liquide bouillant à 185° et qui, à son tour, peut échanger son chlore par double décomposition à la façon des chlorures alcooliques. Distillé avec l'acétate de potassium, il donne l'acétate correspondant $(C^2H^5)^3\,Si-C^2H^4.O\,C^2H^3O$, qui peut être saponifié par la potasse comme un acétate alcoolique, le groupe oxacétyle OC^2H^3O étant remplacé par un groupe oxhydryle. L'alcool ainsi formé, $(C^2H^5)^3\,Si-C^2H^4.OH$, a été nommé par M. Friedel *hydrate de silicononyle*, pour rappeler son analogie avec l'hydrate de nonyle :



$SiC^8H^{19}.OH$

Hydrate de siliconoyle.



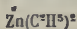
$C^9H^{19}.OH$

Hydrate de nonyle.

C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 190°.

COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES

ZINC-ÉTHYLE.



$$Zn(C^2H^5)^2$$

Parmi les composés qui résultent de l'union des métaux avec les radicaux alcooliques, un des plus importants est le zinc-éthyle, dont on doit la découverte à M. Frankland.

Pour préparer ce composé, on chauffe au bain-marie de l'iodure d'éthyle avec de la tournure de zinc et une petite quantité de sodium. Il se forme de l'iodure de zinc et du zinc-éthyle. La réaction terminée, on distille, et l'on recueille à part ce qui se passe au-dessus de 115°.

Le zinc-éthyle est un liquide incolore, mobile, fortement réfringent. Il est doué d'une odeur particulière, pénétrante, fort désagréable. Il bout à 118°. Au contact de l'air, il s'enflamme spontanément et brûle avec une flamme verte, en répandant des fumées blanches d'oxyde de zinc.

Expérience. — Dans un tube renfermant une petite quantité de zinc-éthyle, je fais arriver de l'eau. Il se manifeste à l'instant un vif dégagement de gaz, et il se forme un dépôt blanc. Le gaz est de l'éthane, le dépôt de l'hydrate de zinc :



$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{Zn(C^2H^5)^2} + 2H^2O = \underset{\text{Hydrate de zinc}}{Zn(OH)^2} + \underset{\text{Éthane.}}{2C^2H^6}$$

Le zinc-éthyle se prête aux doubles décompositions.

En faisant réagir le trichlorure de phosphore sur ce corps, MM. Hofmann et Cahours ont obtenu la *triéthylphosphine*, il s'est formé en même temps du chlorure de zinc. (Voir l'équation donnée plus haut, page 548.)

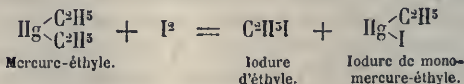
Il existe un zinc-méthyle Zn $(CH^3)^2$, correspondant au zinc-éthyle.

MERCURE-MÉTHYLE ET MERCURE-ÉTHYLE.

Parmi les combinaisons organo-métalliques, mentionnons encore le *mercure-méthyle*, $Hg(CH^3)^2$, et le *mercure-éthyle*, $Hg(C^2H^5)^2$. MM. Frankland et Duppa ont obtenu ces composés en faisant réagir l'iodure de méthyle ou l'iodure d'éthyle sur l'amalgame de sodium (1 partie de sodium sur 500 parties de mercure), en présence d'une petite quantité d'éther acétique.

Le mercure-éthyle est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, inflammable. Densité, 2,44. Point d'ébullition, 158° à 160°. C'est un des corps les plus dangereux que l'on connaisse. Sa vapeur, inspirée pendant quelque temps, même en petite quantité, produit une intoxication mortelle.

Le chlore, le brome, l'iode décomposent instantanément le mercure-éthyle avec formation d'un composé de monomercure-éthyle :



$$\underset{\text{Mercure-éthyle.}}{Hg{<}^{C^2H^5}_{C^2H^5}} + I^2 = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Iodure de mono-mercure-éthyle.}}{Hg{<}^{C^2H^5}_{I}}$$

STANNÉTHYLES.

La découverte des nombreuses combinaisons d'étain et d'éthyle est due à M. Lœwig. Leur histoire a été complétée par MM. Frankland, Cahours et Riche.

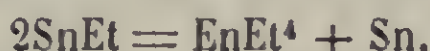
Comme nous avons précédemment indiqué la nomenclature et la

constitution des stannéthyles (page 461), nous nous bornerons à décrire ici quelques-unes de ces intéressantes combinaisons.

Stannodiéthyle, $Sn(C^2H^5)^2 = SnEt^2$. — On l'obtient à l'état d'iodure, lorsqu'on chauffe vers 180° l'iodure d'éthyle avec de la limaille d'étain. L'iodure $SnEt^2I^2$, purifié par cristallisation dans l'alcool, fournit le stannodiéthyle libre, lorsqu'on traite sa solution alcoolique par le zinc, qui s'empare de l'iode.

Le stannodiéthyle est un liquide oléagineux jaune, non volatil sans décomposition. Il est probable que sa formule doit être doublée.

Chauffé à 150°, il entre en ébullition, mais se décompose en grande partie en stannotétréthyle et en étain :

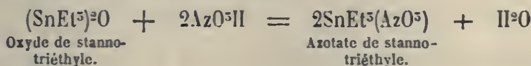


$$2SnEt = EnEt^4 + Sn.$$

L'iodure de stannodiéthyle cristallise en aiguilles d'un jaune pâle Les alcalis précipitent de sa solution l'oxyde $SnEt^2O$, qui forme un précipité amorphe blanc, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les alcalis et dans les acides, avec lesquels il forme des sels.

Stannotriéthyle ou **sesquistannéthyle**, $Sn^2(C^2H^5)^6 = Et^3Sn\text{-}SnEt^3$. — Il se forme en même temps que le précédent lorsqu'on fait réagir un alliage d'étain et de sodium, riche en sodium, sur l'iodure d'éthyle. On l'isole par distillation ; il bout de 265 à 270°. Il joue le rôle de radical et se combine directement avec l'oxygène.

L'*oxyde* renferme $Sn^2Et^6O = (SnEt^3)^2O$. Il peut s'unir à l'eau pour former un hydrate $SnEt^3.OH$, cristallisable en prismes. Ces cristaux sont fusibles à 44°. L'oxyde distille à 272°. Il forme des sels cristallisables en s'unissant aux acides :



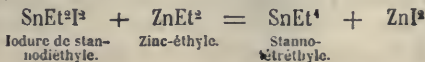
$$(SnEt^3)^2O + 2AzO^3H = 2SnEt^3(AzO^3) + H^2O$$

Oxyde de stannotriéthyle. — Azotate de stannotriéthyle.

L'iodure $SnEt^3I$ est un liquide doué d'une odeur de moutarde, distillant sans décomposition vers 235 — 238°. Densité à 15° = 1,833.

Stannotétréthyle, $Sn(C^2H^5)^4$. — Liquide incolore, à peine odorant, bouillant à 181°. Densité = 1,187.

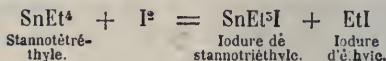
Il se forme par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure de stannodiéthyle :



$$SnEt^2I^2 + ZnEt^2 = SnEt^4 + ZnI^2$$

Iodure de stannodiéthyle. — Zinc-éthyle. — Stannotétréthyle.

C'est un composé saturé qui n'entre pas en combinaison, mais qui donne sous l'influence des réactifs énergiques des composés de stannodiéthyle ou de stannotriéthyle. Ainsi l'iode donne lieu à la réaction suivante :



$$SnEt^4 + I^2 = SnEt^3I + EtI$$

Stannotétréthyle. — Iodure de stannotriéthyle. — Iodure d'éthyle.

ACIDES GRAS VOLATILS DÉRIVÉS DES ALCOOLS

Modes de formation et constitution. — Ces acides résultent de l'oxydation des alcools dont nous venons de décrire les principaux composés. Ils prennent encore naissance dans une foule d'autres réactions, et un grand nombre d'entre eux existent tout formés dans la nature, soit à l'état de liberté, soit à l'état de combinaison dans les corps gras neutres, qui sont les huiles et les graisses.

Leur composition est exprimée par la formule générale $C^nH^{2n}O^2$; ils renferment tous 1 atome d'oxygène de plus, 2 atomes d'hydrogène de moins que les alcools auxquels ils se rattachent.

Leurs principaux modes de formation sont les suivants :

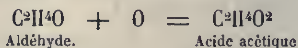
1° Oxydation d'un alcool :



$$CH^4O + O^2 = CH^2O^2 + H^2O$$

Alcool méthylique. — Acide formique.

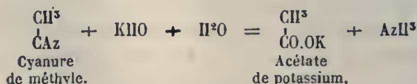
2° Oxydation d'une aldéhyde :



$$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$$

Aldéhyde. — Acide acétique

3° Décomposition d'un cyanure organique par la potasse bouillante :



$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CAz \end{matrix} + KHO + H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + AzH^3$$

Cyanure de méthyle. — Acétate de potassium.

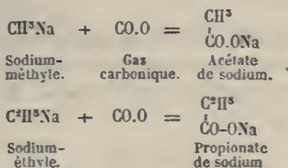
L'acide acétique prend naissance dans cette dernière réaction, par suite de l'union du carbone du cyanogène avec l'oxygène de la potasse et de l'eau, l'hydrogène de ces deux corps se combinant avec l'azote du cyanogène pour former de l'ammoniaque. On peut

donc admettre dans l'acide acétique un radical carboxyle CO.OH uni à un groupe méthylique, celui du cyanure de méthyle.

Les autres acides de la série possèdent une constitution semblable :

CH^3	C^2H^5	C^3H^7	C^4H^9
$\overset{\vert}{C}O.HO$	$\overset{\vert}{C}O.OH$	$\overset{\vert}{C}O\ OH$	$\overset{\vert}{C}O.OH$, etc.
Acide acétique.	Acide propionique.	Acides butyriques.	Acides valériques.

4° Une expérience de M. Wanklyn fournit un appui direct à cette hypothèse sur la constitution des acides gras. Ce chimiste a réalisé la synthèse des acides acétique et propionique en dirigeant un courant de gaz carbonique sur du sodium-méthyle ou du sodium-éthyle, composés organo-métalliques qui résultent de l'action du sodium sur le zinc-méthyle ou sur le zinc-éthyle :



$$CH^3Na + CO.O = \begin{matrix} CH^3 \\ \vert \\ CO.ONa \end{matrix}$$

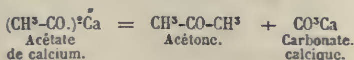
Sodium-méthyle. Gaz carbonique. Acétate de sodium.

$$C^2H^5Na + CO.O = \begin{matrix} C^2H^5 \\ \vert \\ CO\text{-}ONa \end{matrix}$$

Sodium-éthyle. Propionate de sodium

Propriétés générales. — 1° Les acides gras volatils de la série $C^nH^{2n}O^2$ sont monobasiques : ils renferment 1 atome d'hydrogène capable d'être remplacé par une quantité équivalente de métal.

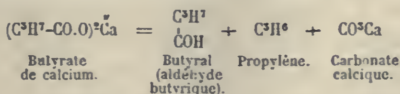
2° Soumis à la distillation sèche, un grand nombre de leurs sels donnent des acétones et un carbonate :



$$(CH^3\text{-}CO.)^2\overset{''}{C}a = CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + CO^3Ca$$

Acétate de calcium. Acétone. Carbonate. calcique.

3° Dans la même réaction il peut se former une aldéhyde et un carbure d'hydrogène C^nH^{2n} (Chancel) :

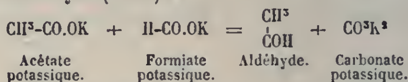


$$(C^3H^7\text{-}CO.O)^2\overset{''}{C}a = \begin{matrix} C^3H^7 \\ \vert \\ COH \end{matrix} + C^3H^6 + CO^3Ca$$

Butyrate de calcium. Butyral (aldéhyde butyrique). Propylène. Carbonate calcique.

4° Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange d'un sel

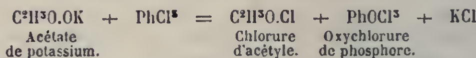
d'un acide gras avec un formiate, le produit principal de la réaction est une aldéhyde (Piria) :



$$CH^3\text{-}CO.OK + H\text{-}CO.OK = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + CO^3K^2$$

Acétate potassique. — Formiate potassique. — Aldéhyde. — Carbonate potassique.

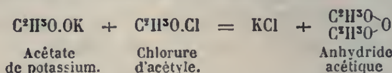
5° Soumis à l'action du perchlorure ou de l'oxychlorure de phosphore, les acides gras se convertissent en chlorures (Gerhardt) :



$$C^2H^3O.OK + PhCl^5 = C^2H^3O.Cl + PhOCl^3 + KCl$$

Acétate de potassium. — Chlorure d'acétyle. — Oxychlorure de phosphore.

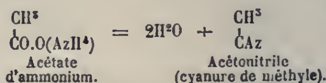
6° En réagissant sur les sels des acides gras, ces chlorures donnent lieu à la formation d'acides anhydres (Gerhardt) :



$$C^2H^3O.OK + C^2H^3O.Cl = KCl + \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>O$$

Acétate de potassium. — Chlorure d'acétyle. — Anhydride acétique

7° Soumis à l'action de l'acide phosphorique anhydre, les sels ammoniacaux des acides gras perdent $2H^2O$ et se convertissent en nitriles ou éthers cyanhydriques (Dumas, Malaguti et Le Blanc; Frankland et Kolbe) :



$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.O(AzH^4) \end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CAz \end{matrix}$$

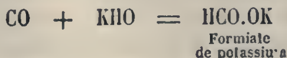
Acétate d'ammonium. — Acétonitrile (cyanure de méthyle).

ACIDE FORMIQUE.



CH^2O^2

Cet acide, découvert en 1760, par S. Fischer, dans les fourmis rouges, prend naissance dans un très grand nombre de réactions, notamment par l'oxydation de l'esprit de bois (page 494), par la décomposition de l'acide cyanhydrique sous l'influence des acides ou des alcalis (page 472), par la distillation de l'acide oxalique, par l'oxydation d'une foule de matières organiques, telles que l'amidon, le sucre, etc. M. Berthelot l'a formé artificiellement en chauffant pendant longtemps à 100°, dans des ballons scellés à la lampe, de l'oxyde de carbone avec une solution concentrée de potasse :



$$CO + KHO = HCO.OK$$

Formiate de potassium

Préparation. — Pour le préparer, on fait bouillir, dans une cornue spacieuse, de l'amidon avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu. On sature par du carbonate de plomb le liquide acide qui s'est rassemblé dans le récipient. On obtient ainsi du formiate de plomb que l'on fait cristalliser. Pour en retirer l'acide formique, on le décompose à chaud par un courant de gaz sulfhydrique sec. L'acide formique distille. (Dœbereiner.)

Un autre procédé consiste à chauffer, à 100°, parties égales d'acide oxalique et de glycérine. L'acide oxalique se dédouble, dans ces conditions, en gaz carbonique et en acide formique qui distille. On le sature par le carbonate de plomb, et l'on achève la préparation comme il a été dit plus haut. (Berthelot.)

Propriétés. — L'acide formique est un liquide incolore, doué d'une odeur piquante et d'une saveur très acide. Il bout à 99° et se prend à 0° en une masse cristalline fusible à 8°,5. Il se mêle à l'eau en toutes proportions.

Expériences. — 1° Je verse dans un tube bouché une petite quantité d'acide formique, j'ajoute un excès d'acide sulfurique et je chauffe doucement. Il se manifeste un dégagement régulier d'un gaz que je puis allumer à la bouche du tube et qui brûle avec une flamme bleue.

C'est de l'oxyde de carbone. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



$$CH^2O^2 = CO + H^2O.$$

2° A une solution d'azotate d'argent j'ajoute de l'acide formique et je chauffe. Au bout de quelques instants, la liqueur se trouble; de l'argent se précipite sous forme d'une poudre grise, et il se dégage du gaz carbonique.

L'acide formique s'est donc oxydé en réduisant l'azotate d'argent :



$$CH^2O^2 + O = CO^2 + H^2O.$$

Le chlore détermine une réaction analogue .

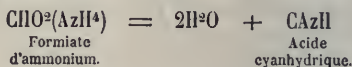


$$CH^2O^2 + Cl^2 = CO^2 + 2HCl.$$

Formiates, — L'acide formique est un acide énergique qui neutralise parfaitement les bases. Il est monobasique. Un de ses atomes d'hydrogène peut être remplacé par une quantité équiva-

lente de métal. Les formiates sont solubles. Les plus caractéristiques sont le *formiate de cuivre*, $(CHO^2)^2Cu'' + 4H^2O$, qui cristallise en magnifiques prismes clinorhombiques, et le *formiate de plomb*, $(CHO^2)^2 Pb''$, qui forme de longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide.

Le *formiate d'ammonium*, qu'on obtient en saturant l'acide formique par l'ammoniaque, cristallise en prismes très solubles dans l'eau. Chauffé brusquement vers 200°, il se dédouble en acide prussique (formonitrile) et en eau (Pelouze) :



$$\underset{\text{Formiate d'ammonium.}}{CHO^2(AzH^4)} = 2H^2O + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH}$$

ALDÉHYDE FORMIQUE.



$$CH^2O = H\text{-}COH$$

M. Hofmann a obtenu récemment ce corps en soumettant l'esprit de bois à la combustion lente, à l'aide d'une spirale de platine :



$$CH^4O + O = H^2O + CH^2O.$$

Cette aldéhyde se forme aussi dans la distillation du formiate de baryum ou de calcium. Elle n'est pas connue à l'état de pureté. Elle possède une grande tendance à se polymériser pour former un composé solide que M. Boutlerow a désigné sous le nom de *trioxyméthylène* et qui renferme probablement $C^3H^6O^3$.

COMBINAISONS ACÉTIQUES

On admet dans ces composés l'existence d'un radical monoatomique acétyle $(C^2H^3O)' = (CO\text{–}CH^3)'$. C'est de l'éthyle oxydé :



$(C^2H^5)'$ Éthyle.	$(C^2H^3O)'$ Acétyle.
CH^3 $\text{-}CH^2$ Éthyle.	CH^3 $\text{-}CO$ Acétyle.

L'aldéhyde est l'hydrure de ce radical. L'acide acétique en est l'hydrate. L'acétone en est le méthylure. On connait en outre un

oxyde d'acétyle, un chlorure d'acétyle, une ammoniaque acétylique, qui est l'acétamide, etc.

Les formules suivantes font ressortir les rapports de composition qui existent entre tous ces corps :

$C^2H^3O.H$ Hydrure d'acétyle (aldéhyle).	$C^2H^3O.OH$ Hydrate d'acétyle (acide acétique).
$C^2H^3O.Cl$ Chlorure d'acétyle.	$(C^2H^3O)^2O$ Oxyde d'acétyle (acide acétique anhydre)
$C^2H^3O.CH^3$ Méthylure d'acétyle (Acétone).	$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$ Acétamide.

ACIDE ACÉTIQUE.



$C^2H^4O^2$

L'acide acétique est l'acide du vinaigre. C'est le produit de l'oxydation de l'alcool. Il se forme dans une foule d'autres réactions, parmi lesquelles nous citerons l'oxydation de l'aldéhyde (page 569), la décomposition du cyanure de méthyle par la potasse (page 554), l'action du gaz carbonique sur le sodium-méthyle (555), la distillation sèche d'un très grand nombre de substances organiques, telles que le bois, l'amidon, la gomme, les sucres, etc.

Préparation. — C'est la distillation du bois qui fournit les quantités considérables d'acide acétique que l'industrie emploie. L'opération s'effectue dans de grands cylindres en tôle, qui sont chauffés sur un foyer (*fig.* 125). Les produits de la distillation consistent en liquides et en gaz. Les liquides sont condensés dans un grand serpentin *tt* refroidi par de l'eau qui circule dans les manchons *m;* les gaz sont ramenés dans le foyer en *h*. Le produit condensé est formé par une partie aqueuse et par du goudron. On le soumet à une nouvelle distillation pour séparer la plus grande partie de ce dernier. Les premières portions qui passent renferment de l'esprit de bois (p. 494) ; ce qui distille ensuite renferme de l'acide acétique. On neutralise le liquide acide par la chaux ; on convertit l'acétate de calcium en acétate de sodium, en y ajoutant une solution de sulfate de sodium. La liqueur, séparée par filtra-

tion du sulfate calcique, donne, par l'évaporation, de l'acétate de sodium encore coloré en brun par des matières goudronneuses. On détruit celles-ci en *frittant* le sel, c'est-à-dire en le chauffant pendant quelque temps à 250°, température qui charbonne les ma-

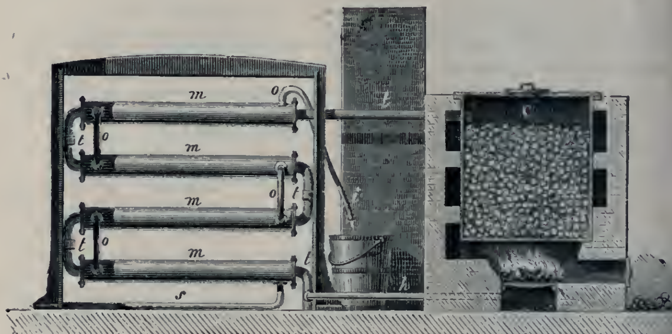


Fig. 123.

tières goudronneuses et respecte l'acétate de sodium. On reprend par l'eau, on filtre, on concentre et l'on fait cristalliser. On obtient ainsi des cristaux d'acétate de sodium pur, qu'on nommait autrefois *pyrolignite de soude*. Pour en retirer l'acide acétique, on dessèche ce sel, on le distille avec les 3/5 de son poids d'acide sulfurique concentré.

On peut se contenter de décomposer le sel sec par une quantité exacte d'acide sulfurique. L'acide acétique se sépare du sulfate de sodium; on le décante et on le soumet à la congélation. Les parties demeurées liquides sont séparées. La masse solide constitue l'acide acétique pur.

Vinaigre. — Le vinaigre est le produit de la fermentation acide du vin ou d'autres liquides spiritueux. Il doit son acidité à l'acide acétique. Pour transformer le vin en vinaigre, on emploie, à Orléans, le procédé suivant : On introduit dans des tonneaux, qui ont déjà servi à cette opération, et qui sont imprégnés de ferment, d'abord une petite quantité de vinaigre chaud et puis du vin, par portions, en laissant un intervalle de plusieurs jours entre chaque addition de vin, et l'on expose les tonneaux à une température de

24° à 27°. Au bout d'une quinzaine de jours, l'acétification est complète. On soutire alors une partie du vinaigre formé, et on le remplace par du vin qui va se transformer en vinaigre à son tour. On continue ainsi à soutirer du vinaigre et à ajouter du vin. Dans ces circonstances, l'alcool du vin se convertit en acide acétique sous l'influence d'un ferment particulier, qu'on désigne sous le nom de *mère du vinaigre*. C'est une production végétale, un mycoderme (*Mycoderma aceti*) qui apparait à la surface du liquide et qui attire l'oxygène de l'air pour le céder ensuite à l'alcool (Pasteur.) Son action peut être comparée à celle du noir de platine.



Fig. 124.

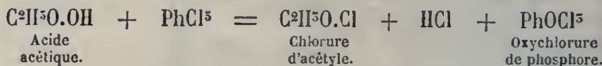
Un autre procédé consiste à faire couler goutte à goutte, sur des copeaux de hêtre, un mélange d'eau-de-vie, d'eau et d'une matière albuminoïde (suc exprimé de pommes de terre, de betteraves, de topinambours, etc.), renfermant les éléments nécessaires à la production du ferment. Les copeaux de hêtre, trempés d'avance dans du vinaigre fort, sont contenus dans un tonneau A (*fig.* 124) et reposent sur un double fond percé de trous. Des tubes *tt*, traversent la partie supérieure, de manière à entretenir, dans l'intérieur du tonneau, un courant d'air qui y pénètre à la partie inférieure. Dans ces conditions, le liquide qui se répand sur les copeaux et qui présente à l'air une large surface, s'oxyde avec une telle énergie que la température s'élève à + 30°, et qu'il suffit, pour terminer l'acétification, de faire arriver une seconde fois le liquide sur les copeaux.

Propriétés de l'acide acétique. — L'acide acétique est solide au-dessous de + 17° et cristallise en grandes lames. Il bout à 118°.

Sa densité à 0° est égale à 1,0801. Son odeur est piquante et acide. Il est corrosif. Il se mêle à l'eau et à l'alcool en toutes proportions. Lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se produit une contraction. Le maximum de contraction et, par conséquent, de densité correspond à un mélange représentant $C^2H^4O^2 + H^2O$.

Dirigées à travers un tube de porcelaine incandescent, les vapeurs d'acide acétique donnent des gaz et du charbon, et, en petite quantité, de l'acétone, de la benzine, du phénol, de la naphtaline. (Berthelot.)

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide acétique en chlorure d'acétyle avec formation d'acide chlorhydrique et d'oxychlorure de phosphore :



$$C^2H^3O.OH + PhCl^5 = C^2H^3O.Cl + HCl + PhOCl^3$$

Expérience. — Je chauffe, dans un tube bouché, un mélange d'acétate de potassium et d'acide arsénieux : il se dégage des vapeurs blanches épaisses, douées d'une odeur d'ail très-intense et très-désagréable.

Cette expérience permet de découvrir et de caractériser les plus petites traces d'acide acétique. S'il existe à l'état de liberté dans une liqueur, on commence par le combiner avec la potasse.

Les vapeurs blanches qui se dégagent sont dues à un corps qu'on désignait autrefois sous le nom de *liqueur fumante de Cadet* (p. 504).

ACÉTATES.

Les acétates neutres les plus importants ont pour formule $C^2H^3O^2.R'$ ou $(C^2H^3O^2)^2R''$, suivant que le métal qui remplace l'hydrogène basique de l'acide acétique est univalent ou bivalent. Il existe un grand nombre d'acétates basiques.

Acétate de potassium, $C^2H^3O^2K$. — On le prépare en saturant l'acide acétique par le carbonate de potassium, et en évaporant à siccité. On l'obtient ainsi sous forme de lamelles cristallines très-déliquescentes, qu'on nommait autrefois *terre foliée du tartre*. Ce sel fond à 292°. Il est extrêmement soluble dans l'eau.

Acétate de sodium, $C^2H^3O^2Na + 3H^2O$. — On le prépare sur

ne grande échelle dans les arts (page 560). On le désignait autre-
ois sous le nom de *pyrolignite de soude.*

Il cristallise en gros prismes clinorhombiques, très-solubles dans 'eau, et qui s'effleurissent dans un air sec.

Acétates de plomb. — L'acétate neutre de plomb, $(C^2H^3O^2)^2Pb'' + 3H^2O$, autrefois désigné sous le nom de *sel de Saturne*, se pré-
are en neutralisant l'acide acétique par la litharge. Il cristallise n prismes clinorhombiques, transparents, efflorescents, doués l'une saveur à la fois sucrée et astringente. Il se dissout dans la noitié de son poids d'eau froide et dans 8 parties d'alcool. Il fond 75°,5 dans son eau de cristallisation.

La solution d'acétate de plomb neutre dissout l'oxyde de plomb. l se forme ainsi, suivant les proportions de l'oxyde entré en disso-
ution, divers sels basiques dont les plus importants sont : un *acé-
ate bibasique* $(C^2H^3O^2)^2 Pb + PbO + 4H^2O$ et un *acétate de plomb ribasique* $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2PbO + nH^2O$. Ces deux sels se forment ;énéralement l'un et l'autre lorsqu'on fait bouillir une solution l'acétate de plomb avec de la litharge. La solution filtrée est mployée en médecine et désignée sous le nom d'*extrait de Sa-
urne.*

Expériences. — 1° Je verse quelques gouttes d'extrait de Saturne lans de l'eau de puits : la liqueur se trouble par suite de la forma-
ion d'un précipité de sulfate et de carbonate de plomb.

Cette liqueur est employée en médecine sous le nom d'*eau blanche* u d'*eau de Goulard.*

2° Dans une solution de sous-acétate de plomb je dirige un cou-
ant de gaz carbonique. La liqueur se trouble parce qu'il se forme n dépôt de carbonate de plomb.

Dans cette réaction, qui sert de base à la préparation de la céruse lite de Clichy, l'acétate de plomb basique abandonne au gaz carbo-
ique l'excès d'oxyde de plomb et se convertit de nouveau en acé-
ate neutre qui demeure en solution.

Acétates de cuivre. — On prépare l'*acétate de cuivre neutre*, $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$, ou *verdet*, par double décomposition, en mêlant les solutions chaudes d'acétate de sodium et de sulfate de cuivre. 'acétate cuivrique se dépose par le refroidissement. Il cristallise n beaux prismes clinorhombiques, d'un vert bleuâtre foncé, qu'on lésignait autrefois sous le nom de *cristaux de Vénus.* Il se dissout lans 5 fois son poids d'eau bouillante. La solution aqueuse étendue

se décompose par l'ébullition, en laissant déposer un acétate tribasique et en dégageant de l'acide acétique.

Chauffé, l'acétate cuivrique perd d'abord son eau de cristallisation et se décompose lorsque la température a atteint 240° ou 250° en laissant dégager de l'acide acétique, de l'acétone, du gaz carbonique. Il reste du cuivre métallique très-divisé. Le produit de la distillation est un liquide bleu. Rectifié, ce liquide donne de l'acide acétique incolore mêlé d'une petite quantité d'acétone : c'est le *vinaigre radical* des anciennes pharmacopées.

On nomme *vert-de-gris*, un acétate de cuivre basique qui est formé, en grande partie, d'acétate bibasique $(C^2H^3O^2)^2Cu'' + Cu($ $+ 6H^2O$. On prépare le vert-de-gris dans le département de l'Hérault, en abandonnant à l'air des lames de cuivre empilées avec du marc de raisin. Au bout de quelques semaines, le métal se recouvre de croûtes bleuâtres de vert-de-gris, qu'on détache et qu'on livre au commerce sous forme de boules d'un bleu clair. Voici la théorie de cette opération. L'alcool, formé par la fermentation du sucre qui imprègne le marc de raisin, s'oxyde à l'air et passe à l'état d'acide acétique ; sous l'influence de ce dernier, le cuivre lui-même attire l'oxygène : il se forme de l'eau et de l'acétate de cuivre basique.

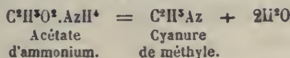
Acétate d'argent, $C^2H^3O^2Ag$. — Ce sel, qui est peu soluble dans l'eau, se précipite lorsqu'on mêle des solutions concentrées d'acétate de sodium et d'azotate d'argent. Il se dépose du sein de l'eau bouillante en lames brillantes, nacrées, flexibles, qui noircissent à la lumière.

Acétate d'ammoniaque (acétate d'ammonium), C^2H^3O (AzH^4). — En saturant l'acide acétique par un courant de gaz ammoniac, on obtient ce sel sous forme d'une masse cristalline déliquescente. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il perd d'abord de l'ammoniaque, puis de l'acide acétique; enfin il passe de l'acétamide à la distillation :

$$\underset{\text{Acétate d'ammonium.}}{C^2H^3O^2.AzH^4} = H^2O + \underset{\text{Acétamide}}{C^2H^2O.AzH^2}$$

On emploie en médecine, sous le nom d'*esprit de Mindererus*, un acétate d'ammoniaque impur, chargé de matières empyreumatiques.

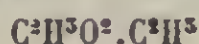
Distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, l'acétate d'ammonium donne du cyanure de méthyle ou acétonitrile (page 500) :



$$C^2H^3O^2.AzH^4 = C^2H^3Az + 2H^2O$$

Acétate d'ammonium. — Cyanure de méthyle.

ACÉTATE D'ÉTHYLE.

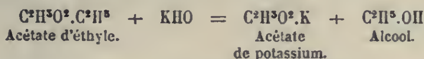


$$C^2H^3O^2.C^2H^5$$

Pour préparer cet acétate, qu'on désigne ordinairement sous le nom d'éther acétique, on distille un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et d'acétate de potassium ou de sodium. L'acétate d'éthyle passe à la distillation avec une certaine quantité d'alcool qui échappe à la réaction. Pour le purifier, on agite le liquide distillé avec une solution de chlorure de calcium, on décante l'éther qui surnage, on le déshydrate sur du chlorure de calcium, et on le rectifie au bain-marie.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, très-agréable. Il bout à 77°. Sa densité à 0° est égale à 0,9105.

Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Comme tous les éthers composés, il est facilement dédoublé par la potasse caustique en alcool et en acétate :



$$C^2H^3O^2.C^2H^5 + KHO = C^2H^3O^2.K + C^2H^5.OH$$

Acétate d'éthyle. — Acétate de potassium. — Alcool.

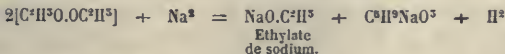
L'ammoniaque le convertit en acétamide et en alcool :



$$C^2H^3O.OC^2H^5 + AzH^3 = C^2H^5.OH = C^2H^3O.AzH^2$$

Acétate d'éthyle. — Alcool. — Acétamide.

Voici une réaction remarquable de l'acétate d'éthyle. Le sodium s'y dissout en formant de l'éthylate de sodium et le composé $C^6H^9NaO^3$:



$$2[C^2H^3O.OC^2H^5] + Na^2 = NaO.C^2H^5 + C^6H^9NaO^3 + H^2$$

Ethylate de sodium.

Le corps $C^6H^9NaO^3$ est la combinaison sodique d'un *éther acétyl-acétique* $C^6H^{10}O^3 = C^2H^2(C^2H^3O)O\text{-}OC^2H^5$, qui dérive de l'éther acétique $C^2H^3O\text{-}OC^2H^5$ par la substitution d'un groupe acétyle C^2H^3O à 1 atome d'hydrogène dans le radical acétyle. L'éther acétyl-acétique se

forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur la combinaison sodique $C^6H^9NaO^3$. C'est un liquide incolore doué d'une odeur agréable, bouillant à 180°,8. Densité 1,03 à 5°.

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

On connaît trois acides chlorés qui dérivent par substitution de l'acide acétique ; ce sont :

L'acide monochloracétique. . . .	$C^2H^3ClO^2$
L'acide dichloracétique	$C^2H^2Cl^2O^2$
L'acide trichloracétique	$C^2HCl^3O^2$

Acide monochloracétique, $C^2H^3ClO^2$. — Il se forme lorsqu'on dirige un courant de chlore dans de l'acide acétique chauffé à 100°, et additionné d'une petite quantité d'iode. Dès que le chlore commence à se dégager à l'extrémité de l'appareil, on interrompt l'opération, et l'on distille. On recueille ce qui passe entre 185° et 187°.

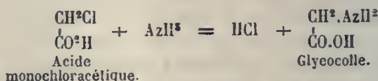
L'acide monochloracétique est solide, il cristallise en tables rhomboïdales ou en prismes. Ces cristaux sont déliquescents. Il bout entre 185° et 187°,8. Il est très-corrosif. Chauffé avec un excès de potasse, il se convertit en acide glycolique :



$$C^2H^2ClO^2.K + KOH + C^2H^2(OH)O^2.K + KCl$$

Monochloracétate de potassium. — Glycolate de potassium.

L'ammoniaque le convertit en acide acétamique $C^2H^2(AzH^2)O.OH$ (glycocolle) (Cahours) :



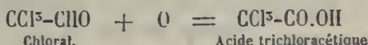
$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + AzH^3 = HCl + \begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Acide monochloracétique. — Glycocolle.

Acide trichloracétique, $C^2HCl^3O^2$. — Ce composé, fort important dans l'histoire de la science, a été découvert en 1840 par M. Dumas. Il a offert un des exemples les plus remarquables d'un corps formé par substitution, et la comparaison de ses propriétés avec celles de l'acide acétique a conduit M. Dumas à énoncer le premier l'idée des types chimiques.

On l'obtient en soumettant l'acide acétique à l'action d'un grand excès de chlore, au soleil. Un procédé plus commode consiste à

oxyder le chloral par l'acide azotique concentré ou par l'acide chromique :



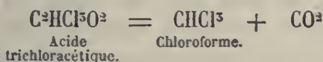
$$CCl^3\text{-}CHO + O = CCl^3\text{-}CO.OH$$

Chloral. Acide trichloracétique

L'acide trichloracétique est solide. Il forme des cristaux rhomboédriques, déliquescents, transparents, fusibles à 52°,3. Il bout de 195° à 200°.

Sa solution aqueuse régénère l'acide acétique au contact de l'amalgame de sodium, réaction intéressante et qui a fourni un des premiers exemples de *substitution inverse* (Melsens). On nomme ainsi le remplacement du chlore par l'hydrogène. L'amalgame de sodium et l'eau constituent, en effet, une source d'hydrogène.

Chauffé avec l'ammoniaque, l'acide trichloracétique donne du carbonate de potassium et du chloroforme :



$$C^2HCl^3O^2 = CHCl^3 + CO^2$$

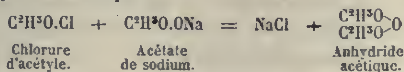
Acide trichloracétique. Chloroforme.

ANHYDRIDE ACÉTIQUE OU ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE.



$(C^2H^3O)^2O$

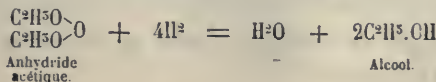
Pour préparer ce corps important, découvert par Gerhardt en 1852, on fait réagir 1 partie d'oxychlorure de phosphore sur 3 parties d'acétate de sodium sec. Dans cette opération, il se forme d'abord du chlorure d'acétyle (p. 571), qui, réagissant sur un excès d'acétate de sodium, donne du chlorure de sodium et de l'acétate d'acétyle ou anhydride acétique :



$$C^2H^3O.Cl + C^2H^3O.ONa = NaCl + \begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>O$$

Chlorure d'acétyle. Acétate de sodium. Anhydride acétique.

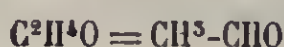
L'anhydride acétique est un liquide incolore, mobile, doué d'une forte odeur d'acide acétique. Il bout à 138°. Mis en contact avec de l'eau, il tombe d'abord au fond et en absorbe ensuite 1 molécule pour se convertir en acide acétique qui se dissout. L'hydrogène naissant le réduit en aldéhyde (page 568), puis en alcool :



$$\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\!\!>O + 4H^2 = H^2O + 2C^2H^5.OH$$

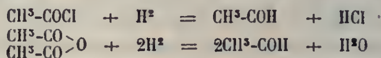
Anhydride acétique. Alcool.

ALDÉHYDE OU HYDRURE D'ACÉTYLE.



$$C^2H^4O = CH^3\text{-}CHO$$

Ce corps a été découvert par Dœbereiner en 1821. On doit à Liebig la connaissance de sa composition et de ses principales propriétés. Il prend naissance par l'oxydation de l'alcool et par l'action de l'hydrogène naissant sur le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique :



$$CH^3\text{-}COCl + H^2 = CH^3\text{-}COH + HCl$$

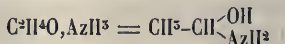
$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CO \\ CH^3\text{-}CO \end{matrix}\!\!>O + 2H^2 = 2CH^3\text{-}COH + H^2O$$

Préparation. — Pour préparer l'aldéhyde, on oxyde l'alcool en le faisant chauffer avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, ou mieux avec une solution de bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. On recueille dans un récipient bien refroidi les vapeurs qui se dégagent. On rectifie le liquide distillé sur du chlorure de calcium, en ayant soin de recueillir seulement les portions les plus volatiles.

Ces portions sont mélangées avec deux fois leur volume d'éther, et le liquide éthéré est saturé par du gaz ammoniac. Il se dépose des cristaux qui sont une combinaison d'aldéhyde et d'ammoniaque. Pour en retirer l'aldéhyde, on les décompose par l'acide sulfurique étendu, ajouté en quantité exactement suffisante pour former du sulfate d'ammoniaque; on chauffe doucement, et l'on dirige les vapeurs d'aldéhyde dans un tube rempli de chlorure de calcium et enfin dans un récipient bien refroidi. (Liebig.)

Propriétés. — L'aldéhyde est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur pénétrante et un peu suffocante. Elle bout à 21°. Elle se mêle en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

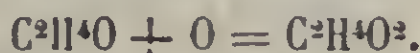
Elle se combine avec l'ammoniaque pour former l'aldéhyde-ammoniaque (Liebig) :



$$C^2H^4O,AzH^3 = CH^3\text{-}CH\!\!<\begin{matrix} OH \\ AzH^2 \end{matrix}$$

Elle peut s'unir aux bisulfites alcalins pour former des combinaisons cristallisables. La combinaison sodique renferme $CH^3\text{-}CH\!\!<\begin{matrix} OH \\ SO^3Na \end{matrix}$; l'acide sulfurique étendu ou la soude en séparent de nouveau l'aldéhyde.

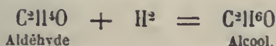
Métamorphoses. — 1° L'aldéhyde possède une grande tendance s'oxyder pour passer à l'état d'acide acétique :



$$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2.$$

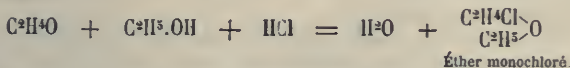
Expérience. — A une solution d'azotate d'argent j'ajoute de l'aldéyde et quelques gouttes d'ammoniaque, puis je chauffe doucement. ientôt la liqueur se trouble et les parois du tube se recouvrent l'un dépôt miroitant d'argent métallique.

2° Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'aléhyde est capable de fixer 2 atomes d'hydrogène pour se conertir en alcool. (A. Wurtz.) Il se forme en même temps une petite uantité d'un butylglycol (Kekulé) :



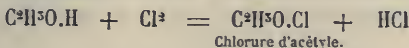
$$\underset{\text{Aldéhyde}}{C^2H^4O} + H^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

3° Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans n mélange d'aldéhyde et d'alcool absolu, il se forme de l'éther nonochloré :



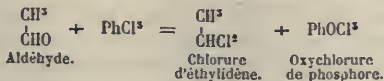
$$C^2H^4O + C^2H^5.OH + HCl = H^2O + \underset{\text{Éther monochloré.}}{\begin{matrix} C^2H^4Cl \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!O}$$

4° Le chlore convertit l'aldéhyde en chlorure d'acétyle et puis n chloral butylique :



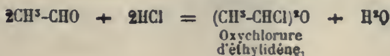
$$C^2H^3O.H + Cl^2 = \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + HCl$$

5° Traitée par le perchlorure de phosphore, l'aldéhyde échange on atome d'oxygène contre 2 atomes de chlore et se convertit en hlorure d'éthyle monochloré $C^2H^4Cl^2$ (chlorure d'éthylidène) :



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHO \end{matrix}} + PhCl^5 = \underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3}$$

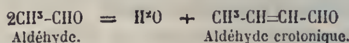
6° Le gaz chlorhydrique sec convertit l'aldéhyde en oxychlorure 'éthylidène (isomère de l'éther dichloré, page 514), avec éliminaion d'eau :



$$2CH^3\text{-}CHO + 2HCl = \underset{\text{Oxychlorure d'éthylidène.}}{(CH^3\text{-}CHCl)^2O} + H^2O$$

7° Soumise à l'action de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau, l'aldéhyde double sa molécule et se convertit en un corps neutre, épais, incolore, bouillant à 93° dans le vide, soluble dans l'eau et réduisant le nitrate d'argent ammoniacal. Ce corps est l'*aldol*, $C^4H^8O^2$. (A. Wurtz.)

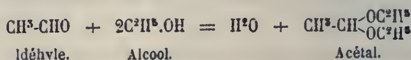
8° Chauffée avec l'acide chlorhydrique ordinaire, elle donne de l'aldéhyde crotonique C^4H^6O (Kekulé) :



La même transformation s'accomplit lorsqu'on chauffe l'aldéhyde à 100° avec une petite quantité de chlorure de zinc et une trace d'eau.

9° L'aldéhyde peut s'unir, comme tous ses congénères, à l'acide cyanhydrique pour former le composé $CH^3{-}CH{<}^{OH}_{CAz}$, liquide soluble dans l'eau et dans l'alcool, bouillant à 183° et que les acides et les alcalis convertissent en acide lactique avec dégagement d'ammoniaque (page 619).

10° Lorsqu'on chauffe l'aldéhyde avec de l'alcool à 100°, il se forme de l'*acétal*, qu'on rencontre aussi en petite quantité parmi les produits d'oxydation de l'alcool :



Polymères de l'aldéhyde. — L'aldéhyde possède une grande endance à se convertir en modifications polymériques. Parmi ces dernières, nous citerons la *paraldéhyde* liquide et la *métaldéhyde* solide. (Liebig.)

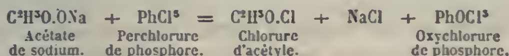
La paraldéhyde, $C^6H^{12}O^3$, se forme par l'action d'une trace d'acide sulfurique concentré ou de chlorure de zinc sur l'aldéhyde C'est un liquide incolore, bouillant à 124°. Densité = 0,998 à 15°. A une basse température elle se prend en une masse cristalline feuilletée, fusible à + 10°,5. Elle se dissout dans huit volumes d'eau. Distillée avec une petite quantité d'acide sulfurique, elle se convertit de nouveau en aldéhyde.

CHLORURE D'ACÉTYLE.



$$C^2H^3O.Cl = CH^3\text{-}COCl$$

Gerhardt a obtenu ce corps en 1852, en traitant l'acétate de sodium par le perchlorure ou par l'oxychlorure de phosphore :



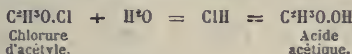
$$C^2H^3O.ONa + PhCl^5 = C^2H^3O.Cl + NaCl + PhOCl^3$$

Acétate de sodium. — Perchlorure de phosphore. — Chlorure d'acétyle. — Oxychlorure de phosphore.

Le chlorure d'acétyle prend aussi naissance, en petite quantité, par l'action du chlore sur l'aldéhyde.

C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur piquante. Il bout à 55°.

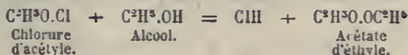
Expérience. — Que l'on verse du chlorure d'acétyle dans de l'eau, il va tomber au fond, mais se décomposera ensuite rapidement en acide chlorhydrique et en acide acétique :



$$C^2H^3O.Cl + H^2O = ClH = C^2H^3O.OH$$

Chlorure d'acétyle. — Acide acétique.

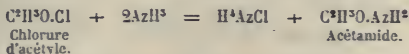
Le chlorure d'acétyle décompose de même l'alcool en formant de l'acétate d'éthyle et de l'acide chlorhydrique :



$$C^2H^3O.Cl + C^2H^5.OH = ClH + C^2H^3O.OC^2H^5$$

Chlorure d'acétyle. — Alcool. — Acétate d'éthyle.

Avec l'ammoniaque, il forme de l'acétamide et du chlorure d'ammonium :



$$C^2H^3O.Cl + 2AzH^3 = H^4AzCl + C^2H^3O.AzH^2$$

Chlorure d'acétyle. — Acétamide.

En réagissant sur les acétates, il forme l'acide acétique anhydre (page 567).

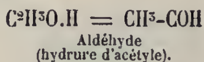
CHLORAL OU HYDRURE DE TRICHLORACÉTYLE.



$$C^2HCl^3O = CCl^3\text{-}CHO$$

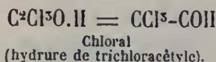
Ce corps important a été découvert par MM. Liebig et Dumas. Il se forme par l'action prolongée du chlore sur l'alcool. C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur pénétrante particulière. Il bout à 94°,4 (Dumas).

Gerhardt l'a envisagé comme de l'aldéhyde, dont 3 atomes d'hydrogène seraient remplacés, dans le radical, par 3 atomes de chlore :



$$C^2H^3O.H = CH^3\text{-}COH$$

Aldéhyde (hydrure d'acétyle).



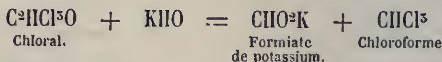
$$C^2Cl^3O.H = CCl^3\text{-}COH$$

Chloral (hydrure de trichloracétyle).

Il possède, en effet, quelques réactions qui rappellent celles de l'aldéhyde. Il forme avec les bisulfites des combinaisons cristallisables. Sa dissolution ammoniacale réduit l'azotate d'argent. Ces faits semblent indiquer que le chloral renferme le groupe CHO, caractéristique des aldéhydes : sa constitution est donc exprimée par la formule $CCl^3\text{-}CHO$.

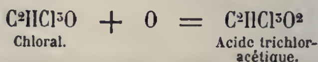
Sous l'influence de l'hydrogène naissant, il régénère l'aldéhyde. (Personne.)

Les hydrates alcalins le dédoublent en formiate et en chloroforme (Dumas) :



$$\underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O} + KHO = \underset{\text{Formiate de potassium.}}{CHO^2K} + \underset{\text{Chloroforme}}{CHCl^3}$$

Soumis à l'action de l'acide azotique, le chloral se transforme en acide trichloracétique, de même que l'aldéhyde se transforme en acide acétique :



$$\underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O} + O = \underset{\text{Acide trichloracétique.}}{C^2HCl^3O^2}$$

Le chloral forme avec l'eau une combinaison cristallisable $C^2HCl^3O + H^2O = \begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH(OH)^2 \end{matrix}$ qu'on nomme chloral hydraté. Ce dernier fond à 57° et bout à 98° (Personne) en se dissociant en chloral anhydre et en eau, qui reconstituent l'hydrate en se condensant. Il est très-soluble dans l'eau.

Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, le chloral se convertit rapidement en une substance solide, blanche, insoluble dans l'eau, qui présente la même composition que le chloral et qu'on nomme *chloral insoluble*.

Le chloral forme aussi une combinaison avec l'alcool, combinaison qu'on a nommée *alcoolate de chloral*. (Personne.)

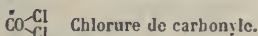
Depuis quelque temps le chloral hydraté est employé avec succès en médecine comme calmant et hypnotique (procurant le sommeil).

ACÉTONE.



C^3H^6O

L'acétone est le méthylure d'acétyle, $C^2H^3O.CH^3$, et comme l'acétyle lui-même est du méthylure de carbonyle (oxyde de carbone) $CH^3{-}CO$, il en résulte que l'acétone peut être envisagée comme du diméthylure de carbonyle $CH^3{-}CO{-}CH^3$:

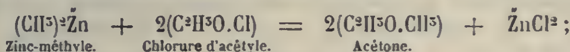


$CO{<}^{Cl}_{Cl}$ Chlorure de carbonyle.



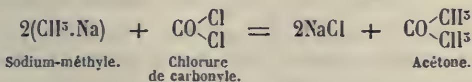
$CO{<}^{CH^3}_{CH^3}$ Diméthylure de carbonyle (acétone).

On a réussi, en effet, à faire la synthèse de l'acétone, soit en traitant le chlorure d'acétyle par le zinc-méthyle (Pebal et Freund) :



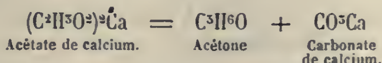
$$\underset{\text{Zinc-méthyle.}}{(CH^3)^2Zn} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2(C^2H^3O.Cl)} = \underset{\text{Acétone.}}{2(C^2H^3O.CH^3)} + ZnCl^2 ;$$

soit en traitant le sodium-méthyle par le gaz chloroxycarbonique (chlorure de carbonyle) :



$$\underset{\text{Sodium-méthyle.}}{2(CH^3.Na)} + \underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{CO{<}^{Cl}_{Cl}} = 2NaCl + \underset{\text{Acétone.}}{CO{<}^{CH^3}_{CH^3}}$$

Préparation. — On prépare l'acétone en distillant, dans une cornue de grès, de l'acétate de calcium sec. On condense les vapeurs qui se dégagent dans un récipient bien refroidi. Le liquide condensé est distillé au bain-marie sur un excès de chlorure de calcium :



$$\underset{\text{Acétate de calcium.}}{(C^2H^3O^2)^2Ca} = \underset{\text{Acétone}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CO^3Ca}$$

Propriétés. — L'acétone est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée un peu empyreumatique. Elle bout à 56°. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Comme l'aldéhyde, l'acétone peut former des combinaisons cristallisables avec les bisulfites alcalins.

Réactions. — 1° L'acétone, comme tous ses congénères, n'est pas susceptible de s'oxyder directement. Chauffée avec un mélange de

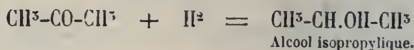
bichromate de potassium et d'acide sulfurique, elle se dédouble en formant de l'acide acétique et de l'acide formique, dont une partie subit elle-même l'oxydation en acide carbonique :



$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + O^3 = CH^3\text{-}CO.OH + HCO.OH$$

Acide acétique. Acide formique

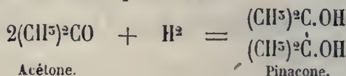
2° Soumise à l'action de l'hydrogène naissant, en présence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'acétone fixe H^2 et se convertit en alcool isopropylique (Friedel) :



$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2 = CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CH^3$$

Alcool isopropylique.

L'alcool isopropylique n'est pas le seul produit résultant de la réaction de l'hydrogène sur l'acétone. Cette réaction donne naissance en outre à un produit de condensation résultant de l'addition de H^2 à *deux* molécules d'acétone. Ce produit renferme $C^6H^{14}O^2$ et a reçu le nom de *pinacone* :

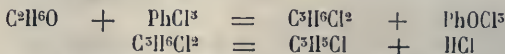


$$2(CH^3)^2CO + H^2 = \begin{matrix}(CH^3)^2C.OH \\ | \\ (CH^3)^2C.OH\end{matrix}$$

Acétone. Pinacone.

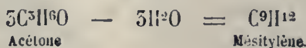
C'est un glycol tertiaire (voir page 596). Il constitue une masse cristalline incolore, fusible de 35° à 38° et bouillant à 171-172°. Par l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique étendus et chauds, il perd une molécule d'eau et se convertit en un liquide neutre bouillant à 106°, la *pinacoline*, $C^6H^{12}O$.

3° Lorsqu'on ajoute de l'acétone, par petites portions, à du perchlorure de phosphore, il s'accomplit une réaction très énergique qui donne naissance à deux chlorures. L'un d'eux, $CH^3\text{-}CCl^2\text{-}CH^3$ (méthylchloracétol), bout à 70°. L'autre, $CH^3\text{-}CCl{=}CH^2$ (propylène chloré), bout à 23° (Friedel) :



$$C^3H^6O + PhCl^5 = C^3H^6Cl^2 + PhOCl^3$$
$$C^3H^6Cl^2 = C^3H^5Cl + HCl$$

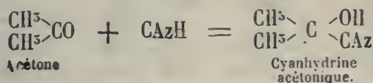
4° L'acide sulfurique concentré et chaud enlève à l'acétone les éléments de l'eau et la convertit en un carbure d'hydrogène qui a reçu le nom de mésitylène (Kane) :



$$3C^3H^6O - 3H^2O = C^9H^{12}$$

Acétone Mésitylène.

5° Comme l'aldéhyde, l'acétone peut s'unir à l'acide cyanhydrique pour former une sorte de cyanhydrine que les acides et les alcalis décomposent avec dégagement d'ammoniaque et formation d'un acide, le groupe CAz se convertissant en carboxyle CO.OH (page 554) :



ACÉTAMIDE.



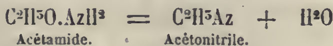
On obtient cette amide en chauffant l'acétate d'éthyle à 100°, dans des tubes scellés, avec une solution aqueuse d'ammoniaque Il se forme de l'alcool et de l'acétamide selon l'équation :



Par l'évaporation de la liqueur dans le vide, l'acétamide reste On l'obtient pure en la distillant et en recueillant ce qui passe au-dessus de 200°.

L'acétamide se forme aussi par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'acétyle (page 571).

L'acétamide est solide et cristallisable. Elle se dissout dans l'eau en toutes proportions. La potasse bouillante la dédouble en acétate et en ammoniaque. L'acide phosphorique anhydre en sépare les éléments de l'eau et la convertit en acétonitrile ou cyanure de méthyle (page 500) :



ACIDES DE LA SÉRIE $C^nH^{2n}O^2$.

Les acides formique et acétique, dont nous venons de décrire les principaux composés, sont les premiers termes d'une série homologue très-riche. C'est la série des acides gras volatils. On la nomme ainsi parce qu'elle comprend un grand nombre de composés qu'on a d'abord retirés des corps gras naturels et qui sont les acides gras proprement dits. Parmi les congénères de l'acide acétique, ceux dont la molécule est la moins compliquée sont liquides à la

température ordinaire, les autres sont solides. Le tableau suivant donne la nomenclature, la composition et les principales propriétés physiques de ces acides :

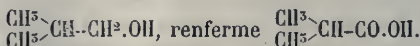
NOMS DES ACIDES.	FORMULES BRUTES.	FORMULES RATIONNELLES.		POINTS DE FUSION.	POINTS D'ÉBULLITION.
Acide formique........	CH^2O^2	H-CO.OH	+	1°	99°
Acide acétique....	$C^2H^4O^2$	CH^3-CO.OH	+	17°	117°
Acide propionique	$C^3H^6O^2$	C^2H^5-CO.OH		»	140°,7
Acide butyrique	$C^4H^8O^2$	C^3H^7-CO.OH	—	20°	163°
Acide valérique (isovalérique).............	$C^5H^{10}O^2$	C^4H^9-CO.OH		»	175°
Acide caproïque (isocaproïque)............	$C^6H^{12}O^2$	C^5H^{11}-CO.OH		5°	199°,7
Acide œnanthylique....	$C^7H^{14}O^2$	C^6H^{13}-CO.OH		»	212°
Acide caprylique.......	$C^8H^{16}O^2$	C^7H^{15}-CO.OH	+	14°	236°
Acide pélargonique	$C^9H^{18}O^2$	C^8H^{17}-CO.OH	+	18° (?)	260°
Acide caprique..... ...	$C^{10}H^{20}O^2$	C^9H^{19}-CO.OH	+	27°,2	»
Acide laurique	$C^{12}H^{24}O^2$	$C^{11}H^{23}$-CO.OH	+	43°,6	»
Acide myristique	$C^{14}H^{28}O^2$	$C^{13}H^{27}$-CO.OH	+	53°,8	»
Acide palmitique	$C^{16}H^{32}O^2$	$C^{15}H^{31}$-CO.OH	+	62°	»
Acide margarique	$C^{17}H^{34}O^2$	$C^{16}H^{33}$-CO.OH	+	60°	»
Acide stéarique.......	$C^{18}H^{36}O^2$	$C^{17}H^{35}$-CO.OH	+	69°,2	»
Acide arachique	$C^{20}H^{40}O^2$	$C^{19}H^{39}$-CO.OH	+	75°	»
Acide bénique.........	$C^{22}H^{44}O^2$	$C^{21}H^{43}$-CO.OH	+	96°	»
Acide cérotique........	$C^{27}H^{54}O^2$	$C^{26}H^{53}$-CO.OH	+	78°	»
Acide mélissique..	$C^{30}H^{60}O^2$	$C^{29}H^{59}$-CO.OH	+	88°	»

En traitant des alcools, nous avons fait connaître l'existence de nombreux isomères, et nous avons exposé le principe de ces isoméries. Elles existent aussi dans la série des acides et sont dues à la structure différente des radicaux C^nH^{2n+1} qui figurent dans les formules précédentes.

Prenons deux exemples.

1° Par l'oxydation de l'alcool butylique normal CH^3-CH^2-CH^2-CH^2.OH, on obtient l'acide butyrique normal CH^3-CH^2-CH^2.CO.OH, qui est l'acide butyrique de fermentation. L'acide qu'on obtient par l'oxydation de l'alcool butylique de fermentation est différent de celui-là, et cette différence tient à la structure diverse des deux radicaux $(C^3H^7)'$.

L'acide isobutyrique dérivant de l'alcool de fermentation, qui est



$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2.OH, \text{ renferme } \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO.OH.$$

La formule de l'acide dérive en effet de celle de l'alcool par la substitution de O à H^2 dans le groupe $(CH^2.OH)'$.

2° On connaît les quatre acides valériques correspondant aux

quatre alcools amyliques que nous avons mentionnés page 554, savoir :

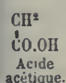
L'*acide valérique normal*, CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H, dérivé par oxydation de l'alcool amylique normal ;

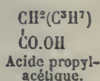
L'*acide valérique ordinaire*, $(CH^3)^2$=CH-CH^2-CO^2H, dérivé par oxydation de l'alcool amylique de fermentation ;

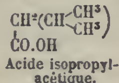
L'*acide méthyléthylacétique*, $\frac{CH^3}{C^2H^5}>$CH-CO^2H, ou acide valérique actif dérivant de l'alcool amylique actif;

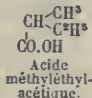
L'*acide triméthylacétique*, de M. Boutlerow, $(CH^3)^3\equiv$C-CO^2H, dérivant de l'alcool $(CH^3)^3\equiv$C-CH^2.OH, qui n'est pas encore connu.

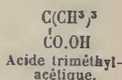
Si nous comparons les quatre acides isomériques $C^5H^{10}O^2$ à l'acide acétique lui-même, nous pourrons exprimer leurs relations d'isomérie d'une façon très-simple en disant que l'acide valérique normal est l'acide propylacétique, que l'acide dérivé de l'alcool amylique de fermentation est l'acide isopropylacétique et que les deux derniers sont les acides méthyléthylacétique et triméthylacétique :


CH^3 | CO.OH
Acide acétique.


$CH^2(C^3H^7)$ | CO.OH
Acide propylacétique.


$CH^2(CH<^{CH^3}_{CH^3})$ | CO.OH
Acide isopropylacétique.


$CH<^{CH^3}_{C^2H^5}$ | CO.OH
Acide méthyléthylacétique.


$C(CH^3)^3$ | CO.OH
Acide triméthylacétique.

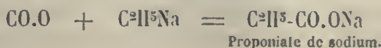
Nous n'épuiserons pas ce sujet. Ce qui précède suffit pour faire comprendre le principe de l'isomérie des acides $C^nH^{2n}O^2$.

ACIDE PROPIONIQUE.


C^3H^6O=CH^3-CH^2-CO^2H

Il prend naissance par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthyle (page 518). C'est aussi un produit de fermentation. Ainsi, on l'a obtenu en abandonnant pendant un an à la fermentation une solution de sucre mélangée avec de la craie et du fromage. Il se forme aussi, en petite quantité, indépendamment de l'acide acétique, par la distillation du bois.

M. Wanklyn en a fait la synthèse en faisant passer un courant de gaz carbonique sur du sodium-éthyle :


$$CO.O + C^2H^5Na = C^2H^5\text{-}CO.ONa$$
Proponiate de sodium.

L'acide propionique prend aussi naissance, quoique difficilement,

par la fixation directe de l'oxyde de carbone sur l'éthylate de sodium :



$$CO + C^2H^5.ONa = C^2H^5\text{-}CO.ONa.$$

Propriétés.—Liquide incolore, mobile, possédant l'odeur de l'acide acétique. Il se solidifie à — 21°. Point d'ébullition, 240°,7. Densité 0,996 à 21°. Miscible à l'eau en toutes proportions. Le chlorure de calcium le sépare de la solution aqueuse.

On connaît un grand nombre de produits de substitution qui se rattachent à l'acide propionique. Parmi les plus importants il faut citer les dérivés chlorés, bromés, iodés et amidés de cet acide. Ces dérivés sont, pour chaque espèce, au nombre de deux, lesquels présentent de curieuses relations d'isomérie. Les exemples suivants feront comprendre ces isoméries :

CH^3	CH^3	CH^2Cl	CH^3	$CH^2(AzH^2)$
CH^2	$CHCl$	CH^2	$CH(AzH^2)$	CH^2
CO^2H	CO^2	CO^2H	CO^2H	CO^2H
Acide propionique.	Acide α-chloropropionique.	Acide β-chloropropionique.	Acide α-amido-propionique. (alanine)	Acide β-amido-propionique.

Nous ne décrirons ici que les dérivés iodés, et plus loin les dérivés amidés.

Acide α-iodopropionique, $C^2H^5IO^2$. Pour le préparer on fait réagir l'acide iodhydrique concentré ou l'iodure de phosphore sur l'acide lactique :



$$C^3H^6O^3 + HI = C^3H^5IO^2 + H^2O$$

C'est un corps oléagineux, épais, à peine soluble dans l'eau.

Acide β-iodopropionique. Cet acide se forme lorsqu'on fait réagir l'acide iodhydrique concentré, ou l'iodure de phosphore et l'eau sur l'acide glycérique (page 623) :

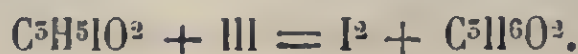


$$C^3H^6O^4 + 3HI = C^3H^5IO^2 + 2H^2O + I^2.$$

Il prend aussi naissance par la fixation directe de l'acide iodhydrique sur l'acide acrylique, $C^3H^4O^2$.

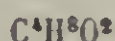
Il est solide et se présente en feuilles cristallines fusibles à 82°.

Il est très soluble dans l'eau bouillante. Chauffé à 180° avec de l'acide iodhydrique, il se convertit en acide propionique :



$$C^3H^5IO^2 + HI = I^2 + C^3H^6O^2.$$

ACIDES BUTYRIQUES.

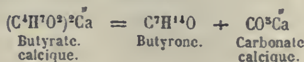

$C^4H^8O^2$

Acide butyrique normal, $CH^3-CH^2-CH^2-CO^2H$. — Cet acide a été découvert, par M. Chevreul, dans le beurre, où il existe, en combinaison avec la glycérine, à l'état de butyrine. MM. Pelouze et Gélis ont montré qu'il se forme en abondance lorsqu'on abandonne pendant quelques semaines à la chaleur de l'été une solution de sucre ou de glucose, ou même de l'empois d'amidon, après y avoir ajouté de la craie délayée dans l'eau et du vieux fromage. Au bout de dix jours, le tout se prend en un magma de lactate de calcium, lequel, plus tard, disparaît à son tour, en même temps qu'il se dégage des gaz. La masse étant redevenue fluide, la liqueur renferme en solution du butyrate de calcium. On convertit ce sel en butyrate de sodium, qu'on décompose par l'acide sulfurique : l'acide butyrique se sépare sous forme d'un liquide oléagineux qu'on décante et qu'on distille.

L'acide butyrique est un liquide incolore, doué d'une odeur piquante et désagréable qui rappelle celle du beurre rance. Sa densité est $=0{,}958$ à 14°. Il est assez soluble dans l'eau. Il bout à 163°.

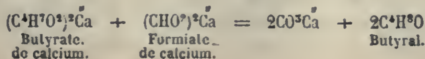
Il sature parfaitement les bases pour former des butyrates. Ces sels, généralement solubles dans l'eau, présentent un aspect gras. Le butyrate de calcium, $(C^4H^7O^2)^2Ca$, est plus soluble à froid qu'à chaud, de telle sorte qu'une solution saturée à froid de ce sel se prend en masse lorsqu'on la chauffe à 70°.

Butyrone. — Soumis à la distillation sèche, le butyrate de calcium donne, comme produit principal de la butyrone, un des homologues de l'acétone (Chancel) :


$$\underset{\text{Butyrate calcique.}}{(C^4H^7O^2)^2\overset{''}{Ca}} = \underset{\text{Butyrone.}}{C^7H^{14}O} + \underset{\text{Carbonate calcique.}}{CO^3\overset{''}{Ca}}$$

La butyrone est un liquide incolore plus léger que l'eau, doué d'une odeur éthérée particulière, bouillant à 144°.

Butyral. — Lorsqu'on distille un mélange de butyrate et de formiate de calcium, on obtient, comme produit principal de la réaction, du *butyral* ou *aldéhyde butyrique*, C^4H^8O :


$$\underset{\text{Butyrate de calcium.}}{(C^4H^7O^2)^2\overset{''}{Ca}} + \underset{\text{Formiate de calcium.}}{(CHO^2)^2\overset{''}{Ca}} = 2CO^3\overset{''}{Ca} + \underset{\text{Butyral.}}{2C^4H^8O}$$

Cette réaction importante, découverte par Piria, permet de convertir l'acide butyrique en son aldéhyde. Elle peut être appliquée à la transformation d'autres acides en aldéhydes.

Le butyral, qui a été découvert par M. Chancel, est un liquide bouillant vers 70°. Il forme, comme l'aldéhyde, une combinaison cristallisable avec l'ammoniaque. Il s'unit aux bisulfites alcalins comme font les aldéhydes et les acétones.

Acide isobutyrique, $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CO^2H$. — On nomme ainsi un isomère de l'acide butyrique (Morkownikoff) :

Il prend naissance par l'oxydation de l'alcool butyrique de fermentation. Il existe tout formé dans les caroubes (fruit du *Ceratonia siliqua*) ; on l'obtient aussi en décomposant le cyanure d'isopropyle par la potasse caustique :



$$(C^3H^7)^iCAz + 2H^2O = AzH^3 + (C^3H^7)^i\text{-}CO^2H.$$

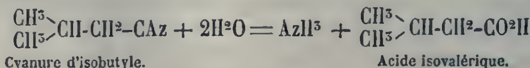
C'est un liquide qui possède, comme l'acide butyrique de fermentation, une odeur désagréable. Il bout à 154°. Sa densité est $= 0{,}9503$ à 20°.

ACIDES VALÉRIQUES.



$C^5H^{10}O^2$

Acide valérique ordinaire ou isovalérique $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$. — Cet acide a été découvert par M. Chevreul, qui l'a retiré d'abord de l'huile de dauphin (acide phocénique). Il peut s'obtenir par distillation de la racine de valériane avec l'eau : de là son nom. Il existe aussi dans la racine d'angélique, dans l'*Athamanta oreoselinum*, dans les fruits et dans l'écorce du *Viburnum opulus*. Le même acide prend naissance lorsqu'on oxyde l'alcool amylique par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Enfin il se forme par l'action de la potasse bouillante sur le cyanure de butyle (de fermentation) ; ce mode de formation fixe sa constitution :



$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CAz + 2H^2O = AzH^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$$

Cyanure d'isobutyle. — Acide isovalérique.

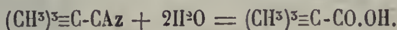
L'acide valérique est un liquide incolore, d'une densité de 0,947 à 0°. Son odeur est piquante et désagréable. Il bout à 175°. Sa

densité à 0 = 0,947. Il forme avec l'eau un hydrate $C^4H^9\text{-}CO.OH + 2H^2O = C^4H^9\text{-}C(OH)^3$ qui se dissout dans 30 p. d'eau. Les sels neutres le précipitent de cette solution.

L'*acide valérique normal*, que nous avons mentionné page 577, est un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'acide butyrique. Il bout de 184 à 185°. Sa densité à 0° est = 0,9577.

L'*acide méthyléthylacétique* $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!CH\text{-}CO^2H$ ou *acide valérique actif* a été obtenu par oxydation de l'alcool amylique actif (page 537) Il bout à 173°.

L'*acide triméthylacétique* se forme lorsqu'on fait bouillir avec la potasse le cyanure dérivé du triméthylcarbinol (page 533) :



$$(CH^3)^3{\equiv}C\text{-}CAz + 2H^2O = (CH^3)^3{\equiv}C\text{-}CO.OH.$$

Il prend aussi naissance par l'oxydation de la pinacoline (page 574).

Il se présente sous forme d'une masse cristalline fusible à 35°. Il bout à 163°,8 et se dissout dans 40 p. d'eau à 20°.

ACIDES CAPROÏQUES.



$C^6H^{12}O^2$

Il existe divers acides isomériques possédant la composition $C^6H^{12}O^2$. L'acide *caproïque normal* a été découvert dans le beurre par M. Chevreul Il se forme par l'oxydation de l'alcool hexylique normal, ou par la décomposition du cyanure d'amyle normal par la potasse bouillante. C'est un liquide oléagineux d'une odeur faible, d'une densité de 0,945 à 0°. Il bout à 205°. La leucine, $C^6H^{13}AzO^2$, corps azoté important qui existe dans l'économie animale, est le dérivé amidé, $C^6H^{11}(AzH^2)O^2$, de l'acide caproïque normal.

L'acide caproïque, que nous avons mentionné page 576, est un isomère de l'acide précédent. On l'obtient en décomposant le cyanure d'amyle (dérivé de l'alcool de fermentation) par la potasse caustique.

ACIDES GRAS SUPÉRIEURS.

Les limites que nous nous sommes imposées ne nous permettent pas de décrire tous les acides mentionnés à la page 576. Nous

nous bornerons à ajouter quelques renseignements sur les derniers termes de la série.

Acide palmitique, $C^{16}H^{32}O^{2}$. — Il existe dans l'huile de palme à l'état de combinaison avec la glycérine. On le prépare, sur une grande échelle, en Angleterre, en distillant l'huile de palme avec de la vapeur d'eau surchauffée. Cette opération a pour but et pour effet de dédoubler cette huile en acides gras et en glycérine. Les acides gras se solidifient par le refroidissement. Après les avoir débarrassés, par expression, de l'acide oléique liquide qui les imprègne, on les obtient sous forme de gâteaux blancs et secs, qui sont employés dans la fabrication des bougies.

Acide margarique $C^{17}H^{34}O^{2}$. — Cet acide existe dans presque tous les corps gras solides, d'après M. Chevreul. Pour le séparer de l'acide stéarique, qui l'accompagne presque toujours, ce chimiste a conseillé le procédé suivant : On saponifie l'huile d'olive par la litharge et l'eau, on laisse refroidir l'emplâtre ou savon de plomb ainsi obtenu, et, après l'avoir séparé de l'eau qui tient en solution la glycérine, on la pulvérise et on l'épuise par l'éther, qui dissout l'oléate et laisse le margarate. Ces deux sels, étant décomposés par l'acide chlorhydrique, fournissent, l'un l'acide oléique (voyez page 584), l'autre l'acide margarique.

On l'a obtenu par synthèse en décomposant le cyanure de cétyle par la potasse :



$$C^{16}H^{31}\text{-}CAz + 2H^{2}O = C^{16}H^{31}\text{-}CO^{2}H + AzH^{3}.$$

L'acide margarique est solide et cristallise en paillettes fusibles à 60°, solubles dans l'alcool. M. Heintz admet que l'acide margarique qu'on a retiré de beaucoup de graisses est un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique.

Acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^{2}$. — Il a été retiré du suif par M. Chevreul. Il est solide. Il fond à 69°,2. Par le refroidissement l'acide fondu se prend en une masse blanche feuilletée. Il est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcoolique le laisse déposer en petites paillettes nacrées qui ne sont pas grasses au toucher. Oxydé par l'acide nitrique, il donne les mêmes produits que l'acide oléique (page 584).

L'acide stéarique entre dans la composition des bougies dites stéariques, qu'on prépare avec les suifs.

Les stéarates alcalins sont solubles dans l'eau. Si l'on verse un

grand excès d'eau dans la solution d'un stéarate neutre, il se forme un précipité cristallin qui est, d'après M. Chevreul, un stéarate acide. Ce chimiste a fondé sur cette propriété un procédé de préparation de l'acide stéarique.

Les stéarates de calcium, de baryum, de plomb sont insolubles dans l'eau et peuvent être obtenus par double décomposition.

Acides cérotique et mélissique. — Ces acides ont été retirés, par M. Brodie, des cires (page 539).

ACIDE OLÉIQUE ET HOMOLOGUES.

L'acide oléique que nous venons de mentionner, et que M. Chevreul a retiré de l'oléine, principe constituant d'un grand nombre de graisses et d'huiles, n'appartient pas à la série des acides gras volatils. Sa formule $C^{18}H^{34}O^2$ montre qu'il diffère de l'acide stéarique par deux atomes d'hydrogène en moins. Il appartient donc à la série $C^nH^{2n-2}O^2$.

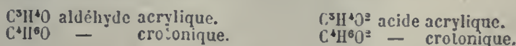
Acroléine et acide acrylique, $C^3H^4O^2 = CH^2{=}CH\text{-}CO^2H$. — Le premier terme de cette série est l'acide acrylique. On le nomme ainsi parce qu'il résulte de l'oxydation de l'*acroléine* ou *aldéhyde acrylique*, C^3H^4O, qui prend naissance par la distillation sèche des corps gras neutres. De fait, ce corps est le produit de la destruction de la glycérine et de ses combinaisons ; il résulte de la déshydratation de la glycérine :



$$\underset{\text{Glycérine.}}{CH^2.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH} = \underset{\text{Acroléine.}}{CH^2{=}CH\text{-}CHO} + 2H^2O$$

Traitée par l'oxyde d'argent, l'acroléine réduit cet oxyde, comme toutes les aldéhydes, et passe à l'état d'acide acrylique $C^3H^4O^2$. Cet acide est liquide et bout au-dessus de 100°. L'hydrogène naissant le convertit en acide propionique. La potasse fondante le dédouble en acides formique et acétique.

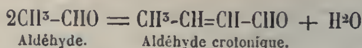
Aldéhyde et acides crotoniques. — Ces deux corps sont homologues avec l'aldéhyde et l'acide acryliques :



C^3H^4O	aldéhyde acrylique.	$C^3H^4O^2$	acide acrylique.
C^4H^6O	— crotonique.	$C^4H^6O^2$	— crotonique.

L'*aldéhyde crotonique* est un des nombreux produits de transformation de l'aldéhyde ordinaire. Lorsque ce corps est soumis à l'action de certains sels (Lieben) ou de l'acide chlorhydrique

(Kekulé), il perd de l'eau et se convertit en aldéhyde crotoniqu
(page 570) :

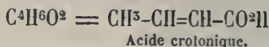


$$2CH^3\text{-}CHO = CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + H^2O$$

Aldéhyde. Aldéhyde crotonique.

Cette aldéhyde est un liquide doué d'une odeur irritante e d'une saveur très âcre. Il bout à 103°.

Soumis à l'action des réactifs oxydants, tels que l'oxyde d'argent en présence de l'eau, l'aldéhyde crotonique se convertit er *acide crotonique :*



$$C^4H^6O^2 = CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^2H$$

Acide crotonique.

Cet acide cristallise en grandes lames fusibles à 72°. Il bout à 182°. L'hydrogène naissant dégagé par l'acide sulfurique et le zinc le convertit en acide butyrique normal, $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$. Le brome, qu'il fixe directement et avec dégagement de chaleur, le convertit en acide dibromobutyrique, $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO^2H$. La potasse fondante le dédouble en deux molécules d'acide acétique.

On connaît un acide *isocrotonique*, $CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, qui est un liquide bouillant à 172°. Lorsqu'on le chaufle en tubes scellés de 170° à 180°, il se convertit en acide crotonique.

Acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$. — Cet acide, dont nous avons indiqué la préparation (page 582), est un liquide oléagineux qui se prend à + 4° en une masse cristalline. Sa solution alcoolique concentrée le laisse déposer, à froid, en petites aiguilles fusibles à + 14°. Pur, il est sans odeur et ne rougit pas le tournesol. Exposé à l'air, il attire l'oxygène et rancit en devenant acide. Fondu avec la potasse, il se dédouble en acides acétique et palmitique.

Soumis à l'ébullition avec l'acide nitrique, il s'oxyde en perdant de l'acide carbonique. Il se forme dans cette réaction des acides gras volatils à partir de l'acide caprique jusqu'à l'acide acétique, en même temps que des acides homologues de l'acide oxalique, tels que les acides subérique, $C^8H^{14}O^4$, et succinique, $C^4H^6O^4$.

Sous l'influence du peroxyde d'azote, l'acide oléique se convertit en un acide isomérique que Boudet a nommé *élaïdique*. Cet acide cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 44-45°.

COMPOSÉS POLYATOMIQUES.

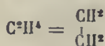
Après avoir décrit les composés, relativement simples dans leur composition, qui se groupent autour des alcools monoatomiques, nous allons étudier les combinaisons plus complexes qui constituent les alcools polyatomiques ou qui s'y rattachent (page 465). Ces derniers alcools sont des hydrates neutres, capables de former avec les acides des combinaisons neutres analogues aux éthers composés. Les plus connus se rattachent à des carbures d'hydrogène saturés et en dérivent par la substitution de plusieurs groupes oxhydryle à autant d'atomes d'hydrogène :

C^2H^6 Éthane.	C^3H^8 Propane.	C^4H^{10} Butane	C^6H^{14} Hexane
$C^2H^4(OH)^2$ Dihydrate d'éthylène (glycol).	$C^3H^5(OH)^3$ Trihydrate de glycéryle (glycérine).	$C^4H^6(OH)^4$ Érythrite.	$C^6H^8(OH)^6$ Mannite

De ces alcools polyatomiques dérivent par oxydation des acides polyatomiques qui offrent avec les premiers les mêmes relations que celles qui unissent l'acide acétique à l'alcool.

On voit que les radicaux de ces alcools sont des carbures d'hydrogène non saturés, c'est-à-dire renfermant moins d'hydrogène que les carbures saturés, C^nH^{2n+2}. Parmi ces radicaux, ceux-là seuls peuvent exister à l'état de liberté qui renferment un nombre pair d'atomes d'hydrogène. Nous plaçons ici une courte description de quelques-uns de ces carbures d'hydrogène.

ÉTHYLÈNE.



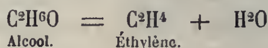
$$C^2H^4 = \begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$$

Ce gaz, connu autrefois sous le nom de *gaz oléfiant* ou d'*hydrogène bicarboné*, prend naissance dans une foule de réactions. Il se forme, avec d'autres carbures d'hydrogène, lorsque des substances organiques riches en carbone et en hydrogène, telles que les corps gras et les résines, se dédoublent par la distillation sèche, c'est-à-dire par l'action destructive de la chaleur.

Préparation. — On l'obtient, dans les laboratoires, en déshydratant l'alcool par un grand excès d'acide sulfurique. On chauffe ordinairement une partie d'alcool avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, auquel on ajoute une quantité de sable suffisante pour former une bouillie épaisse. On fait passer le gaz qui se dégage dans un flacon laveur renfermant de la potasse caustique, et on le recueille sur l'eau.

A la fin de l'opération le mélange noircit, et il se dégage, comme produits secondaires, des gaz carbonique et sulfureux : la potasse du flacon laveur est destinée à les absorber.

L'équation suivante exprime la réaction qui donne naissance au gaz éthylène :



$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + H^2O$$

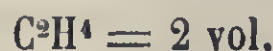
Composition et propriétés. — L'éthylène est un gaz incolore doué d'une légère odeur éthérée. Sa densité est égale à 0,9784 par rapport à l'air, à 14 par rapport à l'hydrogène.

Sa composition se déduit de l'expérience suivante :

Expérience. — Dans un eudiomètre à mercure j'introduis 2 volumes de gaz éthylène (2 centimètres cubes par exemple) et 6 volumes d'oxygène. Après avoir fait passer l'étincelle, je constate que les 8 volumes de gaz se sont réduits à 4. Ces 4 volumes de gaz sont absorbés entièrement si je fais passer dans le tube de la potasse caustique. C'est du gaz carbonique.

4 volumes de gaz carbonique représentent C^2O^4 ;
2 volumes de gaz éthylène renferment donc C^2;
4 volumes de gaz carbonique renferment 4 volumes d'oxygène, sur les 6 employés ; les deux autres volumes d'oxygène ont donc servi à former de l'eau avec 4 volumes d'hydrogène.
2 volumes de gaz éthylène renferment donc 4 volumes d'hydrogène.

En conséquence, l'analyse eudiométrique indique pour le gaz éthylène la composition suivante :



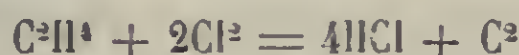
$$C^2H^4 = 2 \text{ vol.}$$

Ce gaz est inflammable et brûle, au contact de l'air, avec une flamme très éclairante. Mêlé avec 3 volumes d'oxygène, il produit, au contact d'une allumette enflammée, une violente détonation.

Il est absorbé lentement par l'acide sulfurique concentré, en

formant de l'acide éthylsulfurique (page 507). Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il s'y combine en formant l'iodure d'éthyle (page 507).

Expérience. — 1° Si l'on mêle rapidement, dans une éprouvette, 1 volume de gaz éthylène et 2 volumes de chlore, et qu'après avoir retourné vivement le vase on en approche une bougie allumée, le mélange prend feu et brûle avec une flamme rougeâtre qui se propage jusqu'au fond de l'éprouvette. Celle-ci se recouvre d'un dépôt noir de charbon :



$$C^2H^4 + 2Cl^2 = 4HCl + C^2$$

2° Qu'on fasse arriver dans une longue éprouvette volumes égaux de gaz éthylène et de gaz chlore et qu'on abandonne le mélange sur la cuve à eau, à la lumière diffuse; au bout de quelques instants l'eau remontera dans l'éprouvette et les deux gaz disparaîtront l'un et l'autre En même temps des gouttes oléagineuses se montreront sur les parois de l'éprouvette et sur la surface du liquide.

Le corps ainsi formé est un liquide insoluble dans l'eau, résultant de la combinaison de volumes égaux d'éthylène et de chlore. On le nommait autrefois *liqueur* ou *huile des Hollandais* (de là le nom de gaz oléfiant). On le nomme aujourd'hui *chlorure d'éthylène*. Sa composition est exprimée par la formule $C^2H^4Cl^2$. Il bout à 82°,5.

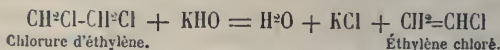
3° Dans un grand ballon rempli de gaz oléfiant je verse une petite quantité de brome. En le faisant couler en nappe le long des parois, je constate une élévation de température et la décoloration rapide du liquide.

Le brome s'est combiné avec le gaz oléfiant pour former le *bromure d'éthylène*, liquide incolore bouillant à 131°.

On obtient un *iodure d'éthylène* $C^2H^4I^2$ en introduisant de l'iode dans de grands flacons remplis de gaz éthylène, et qu'on abandonne pendant quelques jours à l'action de la lumière diffuse. L'iode se convertit peu à peu en un corps blanc solide, qu'on purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool : c'est l'iodure d'éthylène.

Dérivés chlorés de l'éthylène et du chlorure d'éthylène. — *Expérience.* — Qu'on chauffe doucement du chlorure d'éthylène avec une solution alcoolique de potasse : une vive réaction va se manifester. Il se dégagera un gaz qu'on peut recueillir sur l'eau, et qui, au contact d'une bougie allumée, brûle avec une flamme

bordée de vert. Ce gaz est l'éthylène chloré. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

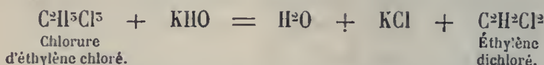


$$CH^2Cl\text{-}CH^2Cl + KHO = H^2O + KCl + CH^2{=}CHCl$$

Chlorure d'éthylène. — Éthylène chloré.

Comme l'éthylène lui-même, l'éthylène chloré possède la propriété de s'unir directement à 2 atomes de chlore pour former le chlorure d'éthylène chloré, $C^2H^3Cl.Cl^2$, qu'on peut aussi obtenir en faisant réagir le chlore sur le chlorure d'éthylène.

Le chlorure d'éthylène chloré se décompose, comme le chlorure d'éthylène, sous l'influence de la potasse alcoolique. Il se forme de l'eau, du chlorure de potassium et de l'éthylène dichloré :



$$C^2H^3Cl^3 + KHO = H^2O + KCl + C^2H^2Cl^2$$

Chlorure d'éthylène chloré. — Éthylène dichloré.

A son tour, l'éthylène dichloré peut fixer 2 atomes de chlore pour former le chlorure d'éthylène dichloré.

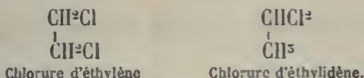
Ces réactions ont permis la préparation de deux séries de corps chlorés, dérivant, l'une du chlorure d'éthylène, l'autre de l'éthylène :

		DENSITÉS.	POINTS D'ÉBULLITION.
$C^2H^4Cl^2$	chlorure d'éthylène.	1.256 à 12°	85°,5
$C^2H^3Cl^3$	chlorure d'éthylène monochloré.	1.422 à 17°	115°
$C^2H^2Cl^4$	chlorure d'éthylène dichloré.	1.576 à 19°	137°
C^2HCl^5	chlorure d'éthylène trichloré.	»	159°
C^2Cl^6	sesquichlorure de carbone.	»	182°
C^2H^4	éthylène.	»	»
C^2H^3Cl	éthylène monochloré.	»	— 18° à — 15°
$C^2H^2Cl^2$	éthylène dichloré.	1,250 à 41°	+ 35° à 40°
C^2HCl^3	éthylène trichloré.	»	87° à 88°
C^2Cl^4	éthylène tétrachloré (protochlorure de carbone.	1.619 à 20°	121°

V. Regnault, qui a étudié tous ces corps, a démontré que les termes de la première série sont isomériques avec les dérivés chlorés du chlorure d'éthyle (p. 516), à l'exception du dernier terme, le sesquichlorure de carbone, qui est le même dans les deux séries.

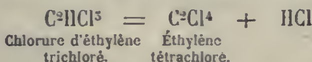
Pour faire comprendre le principe de cette isomérie, il nous suffira de considérer le chlorure d'éthylène, $C^2H^4Cl^2$, et son iso-

mère le chlorure d'éthyle monochloré, qu'on appelle aussi *chlorure d'éthylidène* (p. 569). Dans le premier, les 2 atomes de chlore sont unis chacun à 1 atome de carbone différent; dans le second, il sont unis tous deux au même atome de carbone :



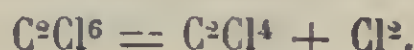
$$\begin{array}{cc} CH^2Cl & CHCl^2 \\ | & | \\ CH^2Cl & CH^3 \\ \text{Chlorure d'éthylène} & \text{Chlorure d'éthylidène.} \end{array}$$

L'*éthylène tétrachloré* ou *protochlorure de carbone* a été découvert par Faraday en 1821. Il prend naissance par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'éthylène trichloré :



$$\underset{\text{Chlorure d'éthylène trichloré.}}{C^2HCl^3} = \underset{\text{Éthylène tétrachloré.}}{C^2Cl^4} + HCl$$

Il se forme aussi par l'action de la chaleur rouge sur le sesquichlorure de carbone :



$$C^2Cl^6 = C^2Cl^4 + Cl^2.$$

C'est un liquide très fluide qui ne se congèle pas à — 18°. Il absorbe le chlore sous l'influence des rayons solaires, pour se convertir en sesquichlorure de carbone ou éthane perchloré, C^2Cl^6.

SÉRIE HOMOLOGUE C^nH^{2n}.

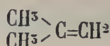
L'éthylène est le premier terme de cette riche série que nous avons mentionnée p. 464. Nous décrirons ici très sommairement quelques autres carbures d'hydrogène qui en font partie, mais avant cette description nous devons placer la remarque suivante. L'éthylène étant $(CH^2)^2$, la constitution de ses homologues supérieurs devrait être exprimée par la formule $(CH^2)^n$. Jusqu'ici on n'a obtenu qu'un seul de ces carbures normaux, savoir le propylène normal $(CH^2)^3$. Le propylène ordinaire est un isomère de ce carbure normal, et sa constitution est exprimée par la formule $CH^3{-}CH{=}CH^2$. Il absorbe directement le chlore pour former le chlorure :



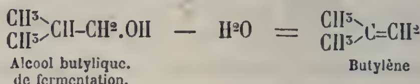
$$CH^3{-}CHCl{-}CH^2Cl.$$

A partir du quatrième terme, le butylène, le nombre des isomé-

ries se multiplie. Ainsi le butylène obtenu par la déshydratation de l'alcool butylique de fermentation est

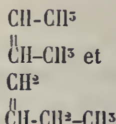


Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



Indépendamment de ce butylène, il en existe deux autres dont les modes de formation et les principales propriétés sont indiquées plus loin.

Leur constitution est exprimée par les formules :



Les relations d'isomérie de ces trois butylènes peuvent être représentées d'une façon très simple, si l'on admet qu'ils dérivent par substitution de l'éthylène $H^2C=CH^2$, dont l'hydrogène peut être remplacé soit par du méthyle, soit par de l'éthyle. On a ainsi les composés suivants :

Diméthyléthylène-α	$(CH^3)^2C=CH^2$	bout à − 6°
Diméthyléthylène-β (symétrique). . .	$(CH^3)HC=CH(CH^3)$	bout à + 3°
Éthyléthylène.	$(C^2H^5)HC=CH^2$	bout à — 5°

Le cinquième terme de la série, le *pentène* ou *amylène*, C^5H^{10} offre des isoméries plus nombreuses encore, mais qui rentrent dans le principe précédemment exposé : on peut les représenter d'une façon très simple, en envisageant tous ces corps comme dérivés de l'éthylène, par la substitution d'un groupe propylique ou isopropylique (page 537) à 1 atome d'hydrogène, ou encore par la substitution d'un groupe éthyle et d'un groupe méthyle à 2 atomes d'hydrogène, ou enfin par la substitution de 3 groupes méthyliques à 3 atomes d'hydrogène. Nous nous bornons à ces indications sommaires sur l'isomérie des carbures C^nH^{2n}.

PROPYLÈNES.

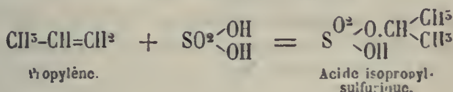

C^3H^6

Propylène ordinaire, $CH^3\text{-}CH{=}CH^2$. —Pour préparer ce gaz à l'état de pureté, MM. Berthelot et de Luca chauffent l'iodure d'allyle (p. 522) avec du mercure et de l'acide chlorhydrique concentré :



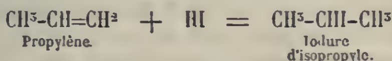
$$2C^3H^5I + 4Hg + 2HCl = Hg^2Cl^2 + Hg^2I^2 + 2C^3H^6.$$

Le propylène est un gaz incolore, doué d'une odeur légèrement alliacée. Il est rapidement absorbé par l'acide sulfurique, avec formation d'acide isopropylsulfurique (Berthelot) :



$$\underset{\text{Propylène.}}{CH^3\text{-}CH{=}CH^2} + SO^2\!\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = \underset{\text{Acide isopropylsulfurique.}}{S\,O^2\!\begin{cases}O.CH\!\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\\OH\end{cases}}$$

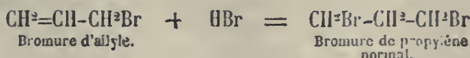
Il s'unit directement à l'acide iodhydrique pour former un iodure qui est isomérique avec l'iodure de propyle :



$$\underset{\text{Propylène}}{CH^3\text{-}CH{=}CH^2} + HI = \underset{\text{Iodure d'isopropyle.}}{CH^3\text{-}CHI\text{-}CH^3}$$

Le propylène s'unit directement au chlore et au brome pour former un chlorure de propylène, $CH^3\text{-}CHCl\text{-}CH^2Cl$, et un bromure de propylène, $CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$. Ce dernier corps est un liquide incolore, bouillant à 145°.

Propylène normal ou **triméthylène** $\begin{matrix} & CH^2 & \\ / & & \backslash \\ CH^2 & — & CH^2\end{matrix}$. — M. A. Freund a isolé récemment le propylène normal, homologue supérieur de l'éthylène, en chauffant avec du sodium le bromure de propylène normal $CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$. Le gaz absorbe le brome plus difficilement que le propylène ordinaire, en régénérant le bromure normal bouillant à 164-165°. Il s'unit à l'acide iodhydrique pour former l'iodure de propyle normal $CH^2I\text{-}CH^2\text{-}CH^3$. On a obtenu le bromure de propylène normal en chauffant le bromure d'allyle C^3H^5Br avec l'acide bromhydrique :



$$\underset{\text{Bromure d'allyle.}}{CH^2{=}CH\text{-}CH^2Br} + HBr = \underset{\text{Bromure de propylène normal.}}{CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br}$$

C'est un liquide incolore, bouillant à 165°.

BUTYLÈNES, C^4H^8.

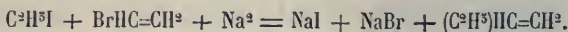
Nous décrirons les trois butylènes suivants, que nous avons mentionnés page 590.

1° **Diméthyléthylène**-α. $(CH^3)^2C{=}CH^2$. — Ce corps se forme lorsqu'on déshydrate l'alcool butylique de fermentation par le chlorure de zinc, ou encore par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'iodure de butyle C^4H^9I. Point d'ébullition — 6°. S'unit directement à l'acide iodhydrique pour former l'iodure de butyle tertiaire $(CH^3)^2CI{-}CH^3$. S'unit à Br^2 pour former le bromure $(CH^3)^2{=}CBr{-}CH^2Br$, qui bout à 149°.

2° **Diméthyléthylène**-β (symétrique) $(CH^3)HC{=}CH(CH^3)$. — Se forme par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure de butyle secondaire $CH^3{-}CH^2{-}CHI{-}CH^3$. Bout à + 3 et se prend en une masse cristalline au-dessous de 0°. S'unit à HI pour régénérer l'iodure de butyle secondaire. S'unit à Br^2 pour former un bromure bouillant à 159°.

M. de Luynes a obtenu l'iodure de butyle secondaire en réduisant l'érythrite par un grand excès d'acide iodhydrique (p. 621).

3° **Éthyléthylène** (éthyle-vinyle) $(C^2H^5)HC{=}CH^2$. — S'obtient par l'action du sodium sur un mélange d'iodure éthyle et d'éthylène bromé :



$$C^2H^5I + BrHC{=}CH^2 + Na^2 = NaI + NaBr + (C^2H^5)HC{=}CH^2.$$

Point d'ébullition — 5°. S'unit à HI pour former l'iodure de butyle secondaire $CH^3{-}CH^2{-}CHI{-}CH^3$. S'unit au brome pour former le bromure $CH^3{-}CH^2{-}CHBr{-}CH^2Br$ bouillant à 166°

AMYLÈNES ou PENTÈNES, C^5H^{10}

On connaît plusieurs modifications isomériques du carbure C^5H^{10}. Elles existent, en proportions inégales, dans le produit de la réaction du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, produit qu'on désigne généralement sous le nom d'amylène. Pour le préparer on chauffe l'alcool amylique avec du chlorure de zinc, et l'on dirige les vapeurs qui se dégagent dans un récipient bien refroidi. On rectifie le produit en recueillant ce qui passe avant 40°. C'est un mélange d'amylènes isomériques dont le point d'ébullition varie

de 22 à 40° et qui résultent de la déshydratation de l'alcool amylique (page 536).

On a obtenu 5 amylènes, savoir : le triméthyléthylène, deux éthylméthyléthylènes, l'isopropyléthylène et le propyléthylène. Nous ne décrirons ici que les suivants.

Triméthyléthylène ou amylène ordinaire. — On l'obtient à l'état de pureté en déshydratant l'alcool amylique tertiaire (hydrate d'amylène de M. Wurtz). Pour cela il suffit de le chauffer :



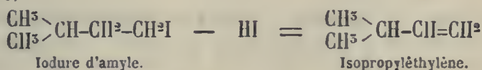
$$(CH^3)^2{=}C(OH){-}CH^2{-}CH^3 \;-\; H^2O \;=\; (CH^3)^2C{=}CH(CH^3)$$

Hydrate d'amylène. — Triméthyléthylène

Il bout à 36°. Il s'unit à l'acide iodhydrique pour former un iodure tertiaire $(CH^3)^2{-}CI{-}CH^2{-}CH^3$ qui bout à 129° (iodhydrate d'amylène de M. Wurtz). Il s'unit à froid, à l'acide sulfurique pour l'acide sulfoconjugué de l'hydrate d'amylène (page 537).

Quand on verse du brome dans de l'amylène refroidi, chaque goutte fait entendre un sifflement, indice d'une réaction violente. Le produit de la réaction est du bromure d'amylène liquide bouillant de 170 à 180° et qui est un mélange de plusieurs bromures dans le cas où l'on a opéré sur l'amylène brut. Le triméthyléthylène donnerait naissance au bromure $(CH^3)^2{=}CBr{-}CHBr{-}CH^3$.

Isopropyléthylène. — Ce carbure d'hydrogène est le principal produit de l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'amyle (Flavitzky) :

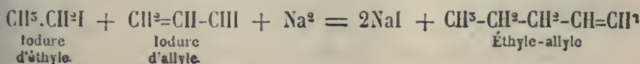


$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CH{-}CH^2{-}CH^2I \;-\; HI \;=\; \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CH{-}CH{=}CH^2$$

Iodure d'amyle. — Isopropyléthylène.

Il existe aussi en petite quantité dans le mélange de carbures formé par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. Point d'ébullition 25°. S'unit à l'acide iodhydrique pour former un iodure secondaire $(CH^3)^2{=}CH{-}CHI{-}CH^3$ qui bout de 137 à 139°. Se combine avec le brome pour former le bromure $(CH^3)^2{-}CH\;CHBr{-}CH^2Br$, qui bout entre 180 et 190°.

Propyléthylène ou éthylallyle. — On l'obtient par synthèse en chauffant avec du sodium un mélange d'iodure d'allyle et d'iodure d'éthyle :



$$CH^3.CH^2I + CH^2{=}CH{-}CHI + Na^2 = 2NaI + CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{=}CH^2$$

Iodure d'éthyle. — Iodure d'allyle. — Éthyle-allyle

Il se forme aussi par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure d'éthyle. Il bout à 37°. Il s'unit à l'acide iodhydrique en formant un iodure $C^3H^7-CHI-CH^3$ bouillant à 144°. Il absorbe le brome avec énergie en formant un dibromure $C^3H^7-CHBr-CH^2Br$ bouillant à 175°.

Polymères de l'amylène. — Indépendamment de l'amylène, il se forme, par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, d'autres carbures d'hydrogène, parmi lesquels nous signalerons les modifications polymériques connues sous les noms de diamylène, $C^{10}H^{20}$, de triamylène, $C^{15}H^{30}$, de tétramylène, $C^{20}H^{40}$. (Balard, Bauer.) Ces corps résultent de la combinaison ou de la condensation interne, comme on dit, de deux, de trois, de quatre molécules d'amylène.

CARBURES D'HYDROGÈNE DE LA SÉRIE C^nH^{2n-2}.

Parmi les carbures d'hydrogène les plus simples, nous devons mentionner un gaz qui a été découvert par E. Davy, et que M. Berthelot est parvenu à préparer récemment par divers procédés. Ce gaz a reçu le nom d'acétylène. Il est le premier terme d'une série qui comprend, entre autres, les carbures d'hydrogène suivants :

Acétylène	C^2H^2	(E. Davy, Berthelot).
Allylène	C^3H^4	(Sawitsch).
Crotonylène	C^4H^6	(E. Caventou).
Valérylène	C^5H^8	(Reboul).

Acétylène, $C^2H^2 = CH \equiv CH$.— Ce gaz est le produit de la combustion incomplète d'un grand nombre de corps organiques riches en carbone. (Berthelot.)

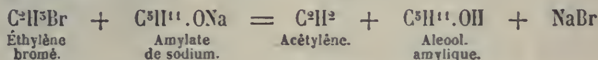
Expérience. — Je verse dans une éprouvette une petite quantité de protochlorure de cuivre ammoniacal, puis quelques gouttes d'éther. La température étant de 20° environ, les vapeurs d'éther vont se mêler rapidement à l'air du flacon, et pourront être enflammées à l'orifice. En étalant le protochlorure de cuivre sur l'éprouvette, je constate la formation d'un dépôt brun, qui est de l'acétylénure de cuivre.

Cette réaction est caractéristique pour l'acétylène.

Ce gaz prend naissance, dans des conditions remarquables, par l'union directe du charbon et de l'hydrogène. Pour réaliser cette synthèse, M. Berthelot fait passer de l'hydrogène pur dans un vase dans lequel sont disposées les deux pointes de charbon entre les-

quelles se produit l'arc voltaïque. Lorsque le courant passe et que les charbons sont portés à une vive incandescence, l'hydrogène se combine directement avec le charbon pour former de l'acétylène.

L'acétylène se forme aussi lorsqu'on chauffe l'éthylène bromé avec l'amylate de sodium (combinaison sodée de l'alcool amylique) (Sawitsch) :



$$C^2H^3Br + C^5H^{11}.ONa = C^2H^2 + C^5H^{11}.OH + NaBr$$

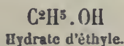
Éthylène bromé. — Amylate de sodium. — Acétylène. — Alcool amylique.

L'acétylène est un gaz incolore doué d'une odeur particulière et désagréable. Il est assez soluble dans l'eau. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

Il forme avec le brome deux composés, savoir : un dibromure $C^2H^2Br^2$ et un tétrabromure $C^2H^2Br^4$.

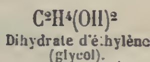
ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS.

M. Wurtz a nommé glycols les dihydrates des hydrogènes carbonés C^nH^{2n}. Si l'alcool est l'hydrate d'éthyle, le glycol ordinaire est le dihydrate d'éthylène :



$C^2H^5.OH$

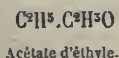
Hydrate d'éthyle.



$C^2H^4(OH)^2$

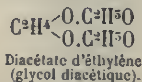
Dihydrate d'éthylène (glycol).

Si l'alcool donne naissance à un éther neutre en s'unissant à une seule molécule d'un acide monobasique, le glycol forme *deux* éthers en se combinant avec 1 ou avec 2 molécules d'un acide monobasique. En d'autres termes, si les alcools monoatomiques renferment 1 atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un seul radical d'acide monobasique, les glycols renferment 2 atomes d'hydrogène, ceux des restes (OH), capables d'être remplacés par 2 radicaux d'acides monobasiques ou par 1 radical d'acide bibasique :



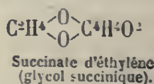
$C^2H^5.C^2H^3O$

Acétate d'éthyle.



$C^2H^4 \begin{cases} O.C^2H^3O \\ O.C^2H^3O \end{cases}$

Diacétate d'éthylène (glycol diacétique).



$C^2H^4 \begin{cases} O \\ O \end{cases} C^4H^4O^2$

Succinate d'éthylène (glycol succinique).

En s'oxydant, les glycols forment des acides diatomiques.

Il existe des glycols isomériques ou *isoglycols*, qui correspondent aux isoalcools que nous avons définis (page 516).

On connaît aujourd'hui un certain nombre de glycols appartenant à la série $C^nH^{2n+2}O^2$, savoir :

	FORMULES.	DENSITÉ A 0°	POINTS D'ÉBULLITION
Le glycol éthylénique ou glycol.	$C^2H^6O^2$	1,125	197°.5
Le glycol propylénique ou propylglycol.	$C^3H^8O^2$	1,051	188-189°
Le glycol butylénique ou butylglycol. .	$C^4H^{10}O^2$	1,048	183-184°
Le glycol amylénique ou amylglycol.. .	$C^5H^{12}O^2$	0,987	177°
Le glycol hexylénique ou hexylglycol. .	$C^6O^{14}O^2$	0,9667	207°
Le glycol octylénique ou octylglycol (Ph. de Clermont)..	$C^8H^{18}O^2$	»	»

Il est à remarquer que tous les termes de cette série ne sont pas, à proprement parler, homologues entre eux.

Les derniers glycols possèdent une structure atomique différente de celle du glycol éthylénique : ce sont des *isoglycols*. Le propylglycol découvert par M. Wurtz est de ce nombre. Le propylglycol normal (page 605) a été découvert récemment par M. Géromont et obtenu à l'état de pureté par M. Reboul.

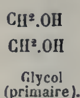
L'isomérie des glycols peut être définie comme celle des alcools et est due à la constitution même de leurs molécules, qui peuvent renfermer, comme celle des alcools, les groupes suivants :

Le groupe primaire	$-CH^2.OH$
Le groupe secondaire	$=CH.OH$
Le groupe tertiaire	$\equiv C.OH$

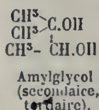
Ainsi le glycol éthylénique est primaire parce qu'il renferme deux groupes $CH^2.OH$.

L'amylglycol dérivé de l'amylène (triméthyléthylène, page 593) est à la fois secondaire et tertiaire.

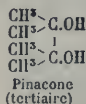
La pinacone, que nous avons mentionnée page 574, est un glycol tertiaire ; elle renferme 2 groupes $\equiv$ (C.OH) :



Glycol (primaire).



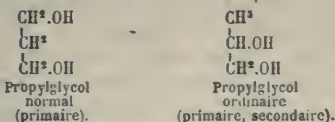
Amylglycol (secondaire, tertiaire).



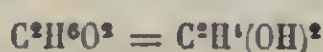
Pinacone (tertiaire)

Citons encore parmi les glycols *mixtes*, c'est-à-dire parmi ceux

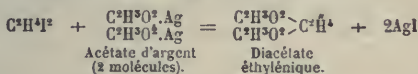
qui renferment à la fois l'un ou l'autre des groupes alcooliques, le propylglycol ordinaire, qui est à la fois primaire et secondaire :



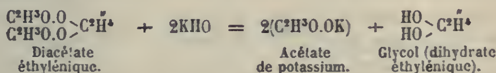
GLYCOL OU DIHYDRATE D'ÉTHYLÈNE.



M. Wurtz a d'abord obtenu le glycol en faisant réagir l'iodure ou le bromure d'éthylène sur l'acétate d'argent :



et en saponifiant ensuite par la potasse le diacétate éthylénique ainsi obtenu :



M. Atkinson a montré qu'on peut remplacer avec avantage, dans la préparation du glycol, l'acétate d'argent par l'acétate de potassium en solution alcoolique. Il se forme. par la réaction du bromure d'éthylène sur ce sel, du bromure de potassium, presque insoluble dans l'alcool, et de l'acétate éthylénique qu'on dédouble par la potasse ou par la baryte.

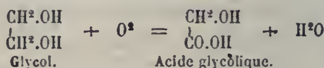
Un autre procédé de préparation a été indiqué récemment par MM. Hüfner et Zöller. Il consiste à chauffer 188 gr. de bromure d'éthylène avec 138 gr. de carbonate de potassium et 1 litre d'eau. On introduit le tout dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la couche de bromure d'éthylène ait disparu. La liqueur aqueuse ayant été concentrée au bain-marie, on ajoute de l'alcool pour séparer le bromure de potassium ; puis on distille la liqueur alcoolique. Il passe d'abord de l'alcool et de l'eau, puis, la température s'étant élevée au delà de 150°, le glycol distille lui-même.

Propriétés. — Le glycol est un liquide incolore, inodore, un peu épais, doué d'une saveur sucrée. Il se mêle à l'eau et à l'alcool en toutes proportions. Il est à peine soluble dans l'éther. Il bout à 197°,5 et distille sans altération.

Ses analogies avec l'alcool, dont il diffère par 1 atome d'oxygène en plus, sont établies par les expériences suivantes :

Expériences. — 1° Qu'on humecte du noir de platine avec du glycol et qu'on plonge rapidement le tout dans une atmosphère d'oxygène. une vive incandescence, due à une absorption énergique d'oxygène, va se manifester immédiatement.

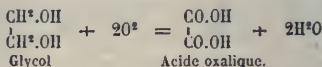
Avec du glycol étendu d'eau, l'oxydation est plus lente et donne lieu à la formation d'acide glycolique :



$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + O^2 = \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H^2O$$

Glycol. Acide glycolique.

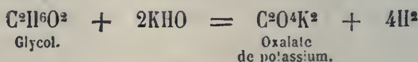
2° Si l'on chauffe du glycol avec de l'acide azotique ordinaire, il se dégage des torrents de vapeurs rouges, et la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'acide oxalique :



$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + 2O^2 = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2H^2O$$

Glycol Acide oxalique.

3° Lorsqu'on chauffe du glycol avec de l'hydrate de potassium à 250°, il se dégage de l'hydrogène pur et il se forme de l'oxalate :

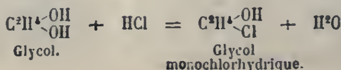


$$C^2H^6O^2 + 2KHO = C^2O^4K^2 + 4H^2$$

Glycol. Oxalate de potassium.

Ces expériences établissent entre le glycol et les acides glycolique et oxalique des relations analogues à celles qui existent entre l'alcool et l'acide acétique (p. 509).

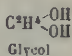
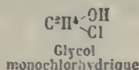
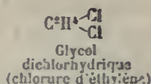
Chlorhydrine éthylénique. — Lorsqu'on dirige dans du glycol un courant de gaz chlorhydrique, il se forme un composé neutre qui constitue le *glycol monochlorhydrique* ou *chlorhydrine éthylénique :*



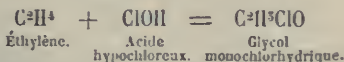
$$C^2H^4{<}{}^{OH}_{OH} + HCl = C^2H^4{<}{}^{OH}_{Cl} + H^2O$$

Glycol. Glycol monochlorhydrique.

C'est un composé intermédiaire entre le glycol et le chlorure d'éthylène, qui est le glycol dichlorhydrique :

Le glycol monochlorhydrique ou chlorhydrine du glycol se forme aussi par l'union directe du gaz éthylène et de l'acide hypochloreux (Carius) :



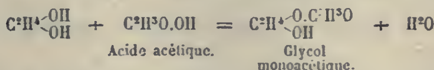
C'est un liquide incolore, d'une densité de 1,24 à 8°. Il bout de 130 à 131°.

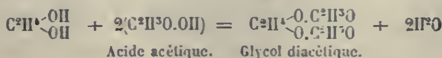
La *bromhydrine éthylénique*, qui se forme dans les mêmes circonstances que la chlorhydrine, est un liquide incolore, assez épais, qui bout à 147°.

Nitrates éthyléniques. — En faisant réagir la bromhydrine éthylénique sur le nitrate d'argent, à la température ordinaire ou à une très douce chaleur, on obtient un mononitrate éthylénique $C^2H^4\begin{smallmatrix}<O.AzO^2\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ sous forme d'un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, soluble dans l'eau. Densité à 11° = 1,31.

Le dinitrate d'éthylène $C^2H^4\begin{smallmatrix}<O.AzO^2\\ \diagdown O.AzO^2\end{smallmatrix}$ se forme par l'action du bromure d'éthylène sur une solution alcoolique de nitrate d'argent. Liquide incolore mobile, insoluble dans l'eau. Densité à 8° = 1,4837. Détone par le choc (L. Henry).

Acétates éthyléniques. — Lorsqu'on chauffe du glycol avec de l'acide acétique, il se convertit en éthers acétiques :





Le glycol monoacétique ou monoacétate éthylénique est un liquide miscible à l'eau et à l'alcool, et qui bout à 182°.

Le glycol diacétique ou diacétate éthylénique peut être préparé en faisant réagir l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent. C'est un liquide incolore soluble dans 7 parties d'eau, bouillant à 186°.

On voit que, par l'action d'un seul et même acide monobasique sur le glycol, il peut se former deux composés éthérés neutres, dans des circonstances où les alcools monoatomiques ne donnent naissance qu'à un seul éther composé.

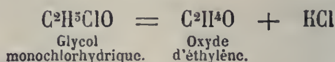
OXYDE D'ÉTHYLÈNE.



$$C^2H^4O = \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix} > O$$

Expérience. — J'ajoute un excès de potasse à du glycol monochlorhydrique, et je chauffe le tout légèrement dans un tube. Il se manifeste une vive effervescence due au dégagement d'une vapeur que je puis enflammer à l'orifice du tube.

Cette vapeur se condense à une basse température en un liquide incolore qui est l'oxyde d'éthylène :



$$\underset{\text{Glycol monochlorhydrique.}}{C^2H^5ClO} = \underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + KCl$$

L'oxyde d'éthylène diffère du glycol par les éléments de l'eau en moins :



$$C^2H^4O = C^2H^6O^2 - H^2O.$$

Cependant on ne peut l'obtenir en déshydratant directement le glycol : en distillant ce corps avec du chlorure de zinc, on obtient entre autres produits, de l'aldéhyde C^2H^4O, qui est isomérique avec l'oxyde d'éthylène.

M. Greene a obtenu l'oxyde d'éthylène par double décomposition, en chauffant le bromure d'éthylène avec l'oxyde de sodium anhydre :



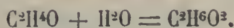
$$C^2H^4Br^2 + Na^2O = C^2H^4O + 2NaBr.$$

Propriétés. — L'oxyde d'éthylène bout à 13°,5. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, il fixe directement de l'hydrogène, et se convertit en alcool :



$$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O.$$

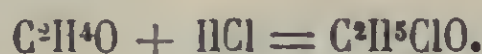
Au contact de l'eau, il en fixe les éléments et régénère le glycol :



$$C^2H^4O + H^2O = C^2H^6O^2.$$

Il est doué de propriétés basiques.

Expériences. — 1° Je mêle sur la cuve à mercure, légèrement chauffée, volumes égaux de gaz chlorhydrique et d'oxyde d'éthylène en vapeur. Les deux gaz disparaissent en formant un liquide qui est le glycol monochlorhydrique :

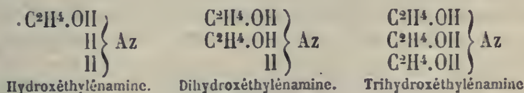


$$C^2H^4O + HCl = C^2H^5ClO.$$

2° A une solution refroidie de chlorure de magnésium j'ajoute de l'oxyde d'éthylène liquide. Du jour au lendemain, la solution, abandonnée à elle-même, laissera déposer un abondant précipité d'hydrate de magnésium. La liqueur renferme du glycol monochlorhydrique.

L'oxyde d'éthylène précipite donc la magnésie à la manière d'une base puissante et soluble (A. Wurtz).

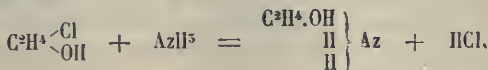
Bases dérivées de l'oxyde d'éthylène. — L'oxyde d'éthylène s'unit à l'ammoniaque pour former une série de bases, les *hydroxyéthylénamines*, qui se forment par la fixation directe d'une, de deux ou de trois molécules d'oxyde d'éthylène sur une molécule d'ammoniaque :



$$\left.\begin{matrix} C^2H^4.OH \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^4.OH \\ C^2H^4.OH \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^4.OH \\ C^2H^4.OH \\ C^2H^4.OH \end{matrix}\right\} Az$$

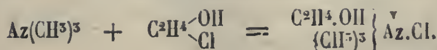
Hydroxéthylénamine. Dihydroxéthylénamine. Trihydroxéthylénamine

Ces bases se forment aussi par l'action de l'ammoniaque sur le glycol monochlorhydrique :



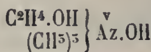
$$C^2H^4 \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{matrix} + AzH^3 = \left.\begin{matrix} C^2H^4.OH \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + HCl.$$

Lorsqu'on traite le glycol monochlorhydrique par la triméthylamine, les deux corps se combinent pour former un chlorure :



$$Az(CH^3)^3 + C^2H^4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown Cl \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^4.OH \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\right\} \overset{v}{Az}.Cl.$$

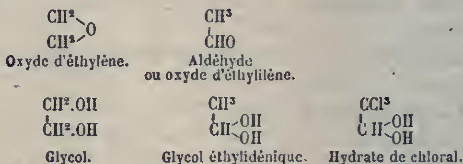
Traité par l'eau et l'oxyde d'argent, ce chlorure se convertit en un hydrate :



Cet hydrate est la *névrine*, base naturelle très énergique qui existe dans la bile (choline) et qui est aussi un produit de dédoublement d'une substance complexe, *la lécithine*, contenue dans le cerveau, dans les nerfs et dans le jaune d'œuf.

ACÉTAL.

On concevrait l'existence d'un glycol isomérique avec celui que nous venons de décrire, et qui aurait avec lui les mêmes relations que l'oxyde d'éthylène avec l'aldéhyde :

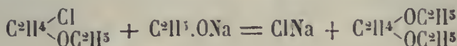


Et de même que le glycol se forme par hydratation de l'oxyde d'éthylène, le glycol éthylidénique devrait se former par hydratation de l'aldéhyde. L'aldéhyde s'échauffe, en effet, au contact de l'eau et forme sans doute le glycol dont il s'agit, mais qui est trop peu stable pour pouvoir être isolé. On a remarqué en général que tous les corps qui renferment deux oxhydryles OH unis au même atome de carbone perdent facilement une molécule d'eau. Il en est ainsi de l'hydrate de chloral qui n'est autre chose que le dérivé trichloré du glycol éthylidénique. Ce dernier se résout plus facilement encore en aldéhyde et en eau, mais ses dérivés méthylé et éthylé sont stables et sont connus depuis fort longtemps sous le nom de méthylal et d'acétal :



Nous ne décrirons ici que l'acétal

Acétal. — Ce corps a été découvert par Liebig. Il existe dans les produits les plus volatils provenant de la distillation de l'esprit-de-vin. Il se forme par synthèse lorsqu'on chauffe l'alcool avec de l'aldéhyde à 160° (page 569). On l'a aussi obtenu en faisant réagir l'éthylate de sodium sur l'éther monochloré (page 570) :



$$C^2H^4{<}^{Cl}_{OC^2H^5} + C^2H^5.ONa = ClNa + C^2H^4{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$$

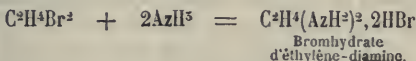
On le rencontre aussi parmi les produits de l'oxydation de l'alcool.

Propriétés. — L'acétal est un liquide éthéré, doué d'une odeur agréable, presque insoluble dans l'eau. Sa densité à 22° est = 0,821. Il bout à 104°. Le chlore le convertit en produits de substitution.

DIAMINES ÉTHYLÉNIQUES.

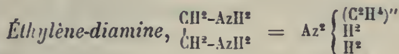
Ces bases résultent de la substitution d'un, de deux ou de trois groupes éthylène $(C^2H^4)''$ à deux atomes d'hydrogène, dans deux molécules d'ammoniaque.

Elles prennent naissance lorsqu'on fait réagir à la température ordinaire une solution alcoolique d'ammoniaque sur le bromure d'éthylène :



$$C^2H^4Br^2 + 2AzH^3 = C^2H^4(AzH^2)^2,2HBr$$

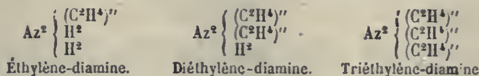
Bromhydrate d'éthylène-diamine.



Éthylène-diamine, $\begin{matrix} CH^2\text{-}AzH^2 \\ CH^2\text{-}AzH^2 \end{matrix} = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right.$

L'éthylène-diamine est une base liquide bouillant à 123°.

Par l'action prolongée d'un excès de bromure d'éthylène, elle se convertit successivement en *diéthylène-diamine* et en *triéthylène-diamine :*

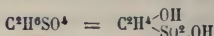


$$Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ H^2 \\ H^2\end{matrix}\right. \qquad Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right. \qquad Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)'' \\ (C^2H^4)''\end{matrix}\right.$$

Éthylène-diamine. Diéthylène-diamine. Triéthylène-diamine

La diéthylène-diamine bout à 170° et la triéthylène-diamine à 210°. Elles sont liquides. Les diamines éthyléniques sont *diacides*, c'est-à-dire qu'elles s'unissent à 2 molécules d'un acide monobasique, tel que l'acide chlorhydrique ou bromhydrique (A. W. Hofmann).

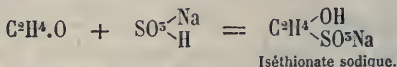
ACIDE ISÉTHIONIQUE.



$$C^2H^6SO^4 = C^2H^4\begin{cases}OH \\ SO^2.OH\end{cases}$$

Cet acide, qui est connu depuis longtemps, se rattache aux dérivés éthyléniques.

L'oxyde d'éthylène s'unit directement au bisulfite de sodium pour former de l'iséthionate sodique :



$$C^2H^4.O + SO^3\begin{cases}Na \\ H\end{cases} = C^2H^4\begin{cases}OH \\ SO^3Na\end{cases}$$

Iséthionate sodique.

Le même sel prend naissance lorsqu'on chauffe la chlorhydrine éthylénique avec le sulfite neutre de sodium :

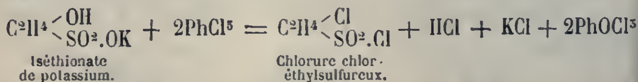


$$C^2H^4\begin{cases}OH \\ Cl\end{cases} + SO^3Na^2 = C^2H^4\begin{cases}OH \\ SO^3Na\end{cases} + NaCl.$$

Voici un autre mode de formation de l'acide iséthionique. On fait passer des vapeurs d'anhydride sulfurique dans de l'alcool absolu ou dans de l'éther refroidi ; on ajoute au liquide 4 fois son volume d'eau, on fait bouillir pendant quelques heures, puis on neutralise par le carbonate de baryum. La liqueur filtrée renferme de l'iséthionate de baryum, lequel, exactement décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide iséthionique.

L'acide iséthionique est un liquide très acide, mais qui se décompose lorsqu'on essaye de le priver entièrement d'eau. Ses sels sont très stables.

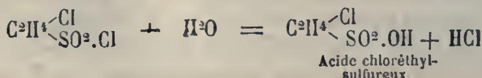
Il est isomérique avec l'acide éthylsulfurique. Soumis à l'action du perchlorure de phosphore, il se convertit en *chlorure chloréthylsulfureux :*



$$C^2H^4\begin{cases}OH \\ SO^2.OK\end{cases} + 2PhCl^5 = C^2H^4\begin{cases}Cl \\ SO^2.Cl\end{cases} + HCl + KCl + 2PhOCl^3$$

Iséthionate de potassium. — Chlorure chloréthylsulfureux.

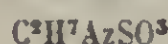
Ce dernier corps est un liquide bouillant à 120°, qui se décompose par l'action de l'eau à 100°, en acide *chloréthylsulfureux* et en acide chlorhydrique :



$$C^2H^4\begin{cases}Cl \\ SO^2.Cl\end{cases} + H^2O = C^2H^4\begin{cases}Cl \\ SO^2.OH\end{cases} + HCl$$

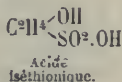
Acide chloréthylsulfureux

TAURINE.



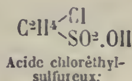
$C^2H^7AzSO^3$

Ce corps important, que Gmelin avait retiré de la bile en 1824, se rattache à l'acide iséthionique : c'est l'acide amido-iséthionique. Il dérive de ce dernier acide par la substitution d'un groupe AzH^2 à un groupe (OH). On l'obtient par synthèse, en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide chloréthylsulfureux ou sur le chloréthylsulfite d'argent. Les formules suivantes indiquent les relations qui existent entre l'acide iséthionique, l'acide chloréthylsulfureux et la taurine :



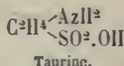
$C^2H^4\begin{cases}OH \\ SO^2.OH\end{cases}$

Acide iséthionique.



$C^2H^4\begin{cases}Cl \\ SO^2.OH\end{cases}$

Acide chloréthylsulfureux.



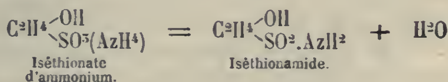
$C^2H^4\begin{cases}AzH^2 \\ SO^2.OH\end{cases}$

Taurine.

La taurine cristallise en gros prismes clinorhombiques transparents, brillants, très-solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

Lorsqu'on les chauffe, ils entrent en fusion et se décomposent à une température plus élevée.

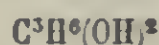
Strecker a obtenu un isomère de la taurine en chauffant l'iséthionate d'ammonium :



$$C^2H^4\begin{cases}OH \\ SO^3(AzH^4)\end{cases} = C^2H^4\begin{cases}OH \\ SO^2.AzH^2\end{cases} + H^2O$$

Iséthionate d'ammonium. — Iséthionamide.

PROPYLGLYCOLS.



$C^3H^6(OH)^2$

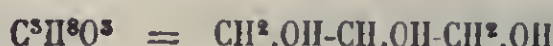
Le *propylglycol normal* (page 597) a été obtenu à l'aide du bromure de propylène normal (page 591). On chauffe ce bromure, délayé dans l'acide acétique, avec de l'acétate d'argent. il se forme du diacétate de propylène $C^3H^6(C^2H^3O^2)^2$ qu'on sépare par distillation et qu'on décompose par la potasse sèche, ajoutée en quantité exactement suffisante pour saturer l'acide acétique du diacétate.

Le propylglycol normal est un liquide incolore, sirupeux, bouillant à 216°, d'une densité de 1,0652 à 0°. Il est miscible à l'eau

et à l'alcool en toutes proportions. Soumis à l'oxydation, il donne de l'acide hydracrylique (voir page 622 ; Géromont, Reboul).

Le *propylglycol ordinaire* (page 597) a été obtenu avec le bromure de propylène ordinaire à l'aide du procédé que l'on vient d'indiquer. C'est un liquide incolore épais, d'une densité de 1,051 à 0°. Il bout de 188 à 189°. Étendu d'eau et mêlé avec du noir de platine, il attire l'oxygène et se convertit en acide lactique (page 615). (A. Wurtz.)

GLYCÉRINE



$$C^3H^8O^3 = CH^2.OH\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH$$

La glycérine a été découverte par Scheele en 1799. Elle a été étudiée par MM. Chevreul, Pelouze et surtout par M. Berthelot, qui a mis en évidence son caractère d'alcool triatomique.

MM. Pelouze et Gélis ont réalisé les premiers la formation artificielle d'un corps gras, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'acide butyrique et de glycérine : il s'est formé de la butyrine.

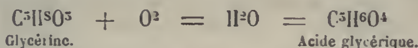
Préparation. — La glycérine s'obtient comme produit accessoire de la préparation de l'emplâtre simple (page 582). Cette préparation terminée, on décante l'eau qui surnage le savon plombique. On y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter, à l'état de sulfure, quelques traces de plomb dissous, puis on évapore au bain-marie la liqueur filtrée. La glycérine reste sous forme d'un liquide sirupeux incolore.

Elle s'obtient en grand, dans les arts, comme produit accessoire de la fabrication des bougies stéariques.

Propriétés. — La glycérine est un liquide incolore. Sa consistance est sirupeuse, sa saveur sucrée. Sa densité à 15° est égale à 1,28. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Elle est presque insoluble dans l'éther. Chauffée brusquement, elle passe à la distillation de 275° à 280°. Elle distille aisément dans le vide.

La glycérine pure est cristallisable. Elle se solidifie au-dessous de 0°, mais la glycérine solide ne fond que vers + 7 ou 8°. (Gladstone.)

Soumise à l'action lente de l'acide azotique étendu, la glycérine se convertit en un acide triatomique qui a reçu le nom d'acide glycérique (Debus. Socoloff) :

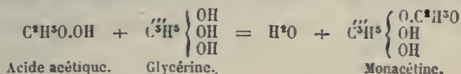


$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + O^2 = H^2O = \underset{\text{Acide glycérique.}}{C^3H^6O^4}$$

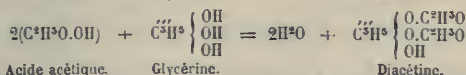
Chauffée avec l'iodure de phosphore, Ph^2I^4, la glycérine se convertit en iodure d'allyle (page 539). (Berthelot et de Luca.)

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE.

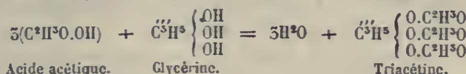
La glycérine, $C^3H^5(OH)^3$, qui renferme 3 restes OH (oxhydryle), peut former 3 sortes d'éthers, par la substitution de 1, de 2 ou de 3 radicaux d'acides monobasiques à chacun des 3 atomes d'hydrogène de ces restes. Qu'on chauffe de l'acide acétique avec la glycérine, on pourra obtenir, suivant les proportions du mélange, trois éthers acétiques de la glycérine, éthers que M. Berthelot a désignés sous le nom d'*acétines :*



$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O.OH} + \underset{\text{Glycérine.}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = H^2O + \underset{\text{Monacétine.}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

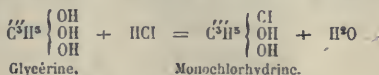


$$\underset{\text{Acide acétique.}}{2(C^2H^3O.OH)} + \underset{\text{Glycérine.}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = 2H^2O + \underset{\text{Diacétine.}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\OH\end{matrix}\right.}$$

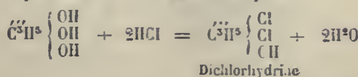


$$\underset{\text{Acide acétique.}}{3(C^2H^3O.OH)} + \underset{\text{Glycérine.}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = 3H^2O + \underset{\text{Triacétine.}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right.}$$

Par l'action des hydracides sur la glycérine, il se forme, de même, des combinaisons neutres qui sont analogues aux chlorures des radicaux $(C^{2n}H^{2n+1})$ ainsi qu'au dichlorure d'éthylène et à la chlorhydrine du glycol. Ces combinaisons prennent naissance par le fait de la substitution de 1, de 2 ou de 3 atomes de chlore ou de brome à 1, 2 ou 3 groupes oxhydryle de la glycérine :



$$\underset{\text{Glycérine.}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} + HCl = \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\\OH\end{matrix}\right.} + H^2O$$



$$\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2HCl = \underset{\text{Dichlorhydrine}}{\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\CH\end{matrix}\right.} + 2H^2O$$

ÉTHERS CHLORHYDRIQUES DE LA GLYCÉRINE ou CHLORHYDRINES.

On connaît deux monochlorhydrines, deux dichlorhydrines et une trichlorhydrine.

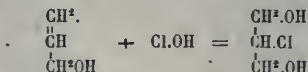
Monochlorhydrines. — Il en existe deux qui ont été distinguées par M. Hanriot et qui diffèrent par la position qu'occupe le chlore dans la molécule, savoir :



α-Monochlorhydrine. β-Monochlorhydrine.

L'*α-monochlorhydrine*, que M. Berthelot a obtenue en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur la glycérine, est un liquide épais, soluble dans l'eau, l'alcool, l'alcool et l'éther bouillant à 213° (Hanriot). Densité = 1,338.

La *β-monochlorhydrine* a été obtenue par fixation directe de l'autre hypochloreux sur l'alcool allylique (page 539) :



Elle bout de 230 à 235°. Densité à 13° = 1,328.

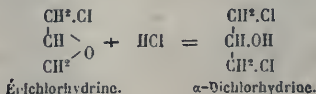
Dichlorhydrines. — Les dichlorhydrines présentent le même genre d'isomérie que les monochlorhydrines :



α-Dichlorhydrine. β-Dichlorhydrine.

Ces corps se forment tous deux, le premier en quantité prépondérante, lorsqu'on chauffe la glycérine avec un grand excès d'acide chlorhydrique très concentré.

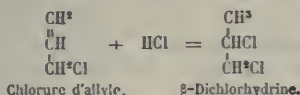
L'*α-dichlorhydrine* s'obtient à l'état de pureté lorsqu'on traite l'épichlorhydrine (voir plus loin) par l'acide chlorhydrique :



Épichlorhydrine. α-Dichlorhydrine.

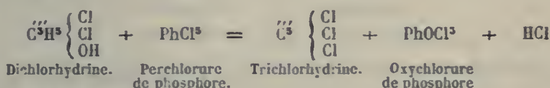
C'est un liquide peu soluble dans l'eau, doué d'une odeur éthérée, bouillant de 172 à 175°. Densité à 0° = 1.3835. Chauffée avec un grand excès d'acide iodhydrique, elle se convertit en iodure d'isopropyle $CH^3C{-}HI{-}CH^3$.

La β-*dichlorhydrine* prend naissance par l'action du chlore sur l'alcool allylique ou par celle de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'allyle :

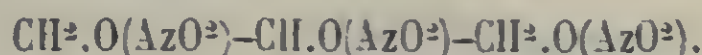


Elle bout de 182 à 183°. Densité à 0° = 1,371. Par l'action de la potasse concentrée elle se convertit comme son isomère en épichlorhydrine.

Trichlorhydrine. — En soumettant la dichlorhydrine à l'action du perchlorure de phosphore, on peut lui enlever le dernier reste OH et le remplacer par du chlore. On obtient ainsi la *trichlorhydrine* (Berthelot) :



Trinitroglycérine. — Lorsqu'on verse goutte à goutte de la glycérine dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique placé dans l'eau froide et qu'on ajoute ensuite de l'eau au mélange, il se précipite des gouttes oléagineuses de *trinitroglycérine*,



$$CH^2.O(AzO^2){-}CH.O(AzO^2){-}CH^2.O(AzO^2).$$

C'est une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, qui détone avec une grande violence par le choc, par l'action de la chaleur ou même spontanément.

Cette propriété l'a fait employer comme matière explosible ; mais généralement on incorpore à la nitroglycérine des corps inertes, tels que la silice très divisée. De semblables mélanges portent le nom de *dynamites*.

Tribromhydrine ou **Tribromure d'allyle,** $C^3H^5Br^3 = CH^2Br{-}CHBr{-}CH^2Br$. — On obtient ce corps en ajoutant, 1.5 p. de brome à

1 p. d'iodure d'allyle refroidi. Il se sépare de l'iode. Le liquide lavé à la potasse est séché est distillé :

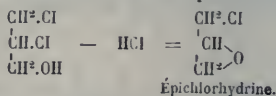


$$C^3H^5I + 3Br = C^3H^5.Br^3 + I.$$

Le tribromure d'allyle cristallise en prismes incolores et brillants fusibles à 16°. Il bout à 219-220° :

Éthers de la glycérine. — M. Berthelot a obtenu un très-grand nombre d'éthers de la glycérine en chauffant directement ce corps avec des acides oxygénés de nature organique. L'action terminée (et elle est souvent fort lente), il sature l'excès d'acide avec de l'hydrate de calcium et extrait le corps gras neutre, c'est-à-dire l'éther de la glycérine, par l'éther. Il a pu reconstituer ainsi, avec les acides et la glycérine, un certain nombre de corps gras naturels.

Épichlorhydrine. — Lorsqu'on traite la dichlorhydrine par de la potasse en solution concentrée, on lui enlève les éléments de l'acide chlorhydrique et on la convertit en épichlorhydrine (Berthelot) :

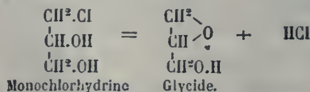


L'épichlorhydrine est un liquide mobile, doué d'une odeur éthérée agréable. Sa densité est = 1,194 à 19°. Elle bout à 119°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on la chauffe longtemps avec de l'eau à 180°, elle se convertit en monochlorhydrine :



$$C^3H^5ClO + H^2O = C^3H^7ClO^2.$$

Glycide. — La monochlorhydrine traitée par la baryte et l'éther anhydre perd de même les éléments de l'acide chlorhydrique et se convertit en glycide (Hanriot) :

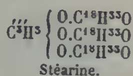


Le glycide est un liquide mobile bouillant à 157°. Densité à = 1,165. Au contact de l'eau, il se dissout en régénérant la glycérine, $C^3H^5O + H^2O = C^3H^5(OH^3)$.

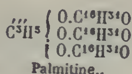
CORPS GRAS NATURELS.

Les corps gras qu'on rencontre dans la nature sont des mélanges de glycérides, c'est-à-dire d'éthers de la glycérine. Il résulte, en effet, des travaux mémorables de M. Chevreul que, lorsqu'on soumet ces corps gras à un traitement méthodique par les différents dissolvants, on parvient à en séparer divers principes immédiats, dont les plus répandus ont été nommés *stéarine*, *palmitine* et *oléine*.

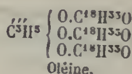
Ce sont les éthers tristéarique, tripalmitique, trioléique de la glycérine :



Stéarine.



Palmitine..



Oléine.

Lorsqu'on soumet ces éthers de la glycérine à l'action des alcalis, de la chaux, de l'oxyde de plomb, en présence de l'eau et à la température de l'ébullition, ils se dédoublent, en absorbant les éléments de l'eau : la glycérine et l'acide sont mis en liberté et ce dernier, se combinant avec la base, forme un savon (voir page 615). Ainsi la stéarine, soumise à l'ébullition avec un lait de chaux, se convertit en stéarate de calcium et en glycérine, qui devient libre. L'oléine, chauffée avec de l'eau et de la litharge, donne de l'oléate plombique et de la glycérine.

La plupart des corps gras naturels sont des mélanges en proportions diverses de ces principes, auxquels on a longtemps ajouté la margarine (page 582).

La stéarine, la margarine, la palmitine sont solides, l'oléine est liquide. Dans les *graisses*, ce sont les principes solides qui prédominent; dans les *huiles*, c'est l'oléine.

La *stéarine* s'extrait du suif. On dissout cette substance dans l'éther bouillant et l'on fait cristalliser. Après avoir exprimé les cristaux, on répète l'opération un grand nombre de fois et l'on obtient enfin une substance cristallisée en petites paillettes brillantes, fusibles à 66°,5, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther froid, très-solubles dans l'éther bouillant.

La *palmitine* a été extraite, à l'aide de l'alcool bouillant, de l'huile de palme préalablement soumise à une forte compression entre des feuilles de papier buvard. Elle fond à 60°. (Heintz.)

L'*oléine* est le principe prédominant de l'huile d'olives, de l'huile d'amandes, dont il est difficile de la retirer à l'état de pureté. M. Berthelot a préparé la trioléine artificiellement, en chauffant la glycérine de 200° à 240° avec un grand excès d'acide oléique. La masse obtenue est traitée par la chaux et l'éther; ce dernier dissout la trioléine et laisse de l'oléate de calcium. La solution éthérée, décolorée par le charbon animal, est mélangée avec 8 fois son volume d'alcool, qui précipite la trioléine. Desséchée dans le vide, celle-ci se présente sous forme d'une huile qui se solidifie à + 10°. Sa densité est comprise entre 0,90 et 0,92. Elle est insoluble dans l'eau est fort peu soluble dans l'alcool.

Mise en contact avec l'azotate mercureux ou le peroxyde d'azote (acide hypoazotique), l'oléine se convertit en un corps gras solide, cristallin, fusible à 32°, auquel M. Boudet a donné le nom d'*élaïdine*.

Huiles grasses et huiles siccatives. — Les huiles d'olives, d'amandes douces, de navette, de faînes, de noisettes, acquièrent une saveur âcre et une odeur désagréable lorsqu'elles sont longtemps exposées à l'air, mais elles ne se solidifient pas. On les nomme *huiles grasses* ou *non siccatives*.

L'huile d'olives est le type de ces huiles. On l'extrait par expression des olives écrasées. Elle est d'un jaune verdâtre; sa saveur est douce et agréable; elle est sans odeur. A quelques degrés audessus de 0°, elle se prend en une masse solide. Agitée avec une solution d'azotate mercureux, elle se solidifie, l'oléine qu'elle renferme se transformant en élaïdine. Au contact de l'air, elle rancit.

Lorsqu'on expose à l'air d'autres huiles, commes celles de lin, de noix, de chènevis, d'œillette, de ricin, elles s'épaississent et finissent par se convertir en masses transparentes, jaunes, un peu élastiques, sortes de vernis mous. Ces dernières huiles sont désignées sous le nom de *siccatives*. Elles sont employées pour la préparation des vernis et des couleurs à l'huile.

Au reste, les changements qu'éprouvent les huiles au contact de l'air sont dus à une absorption d'oxygène et sont accompagnés d'un dégagement plus ou moins notable de gaz carbonique.

Tout le monde connaît l'usage que l'on fait des corps gras naturels dans les arts et dans l'économie domestique. Parmi les applications industrielles, nous nous bornons à mentionner l'emploi du suif et de l'huile de palme, pour la fabrication des bougies; celui de quelques huiles, pour la fabrication des savons

Bougies stéariques. — Pour convertir le suif en bougies stéariques, on le saponifie par la chaux, c'est-à-dire qu'on commence par le convertir en un savon de chaux qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique. Celui-ci sépare les acides gras, qui se solidifient par le refroidissement. On les soumet à une forte compression entre des plaques d'abord froides, puis chaudes. L'acide oléique est exprimé, les acides gras restent. Ce procédé, indiqué par MM. de Milly et Motard en 1829, consiste, comme on voit, à saponifier entièrement le suif par la chaux. En 1854, M. de Milly l'a modifié heureusement en réduisant considérablement la quantité de chaux et par conséquent, la proportion d'acide sulfurique. Mais alors il est nécessaire d'élever la température pour achever la saponification. Aussi l'opération s'exécute-t-elle en vase clos, dans des autoclaves. En employant 2,5 parties de chaux pour 100 parties de suif, il faut chauffer de 170° à 180°.

L'huile de palme peut être convertie en bougies par un procédé encore plus simple, qui consiste à la soumettre à l'action de la vapeur d'eau surchauffée à 300°. Elle se dédouble en acides gras et en glycérine (page 614).

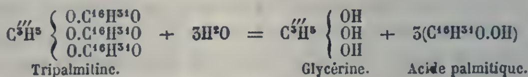
Savons. — Dans le midi de l'Europe, principalement à Marseille, on fait servir à la préparation des savons l'huile d'olives de qualité inférieure, et, depuis quelques années, les huiles d'arachide et de sésame. On saponifie ces huiles en les faisant bouillir dans de grandes chaudières avec une lessive faible de soude caustique, On empâte ainsi l'huile, c'est-à-dire qu'on émulsionne l'excès d'huile dans la solution de savon d'abord formé. On ajoute alors des lessives de soude plus concentrées et renfermant du sel marin : la saponification s'achève par la coction, et le savon, insoluble dans la lessive concentrée, vient se rendre à la surface du bain. On soutire la lessive. Quand le savon est bien cuit, la pâte durcit par le refroidissement ; elle présente une couleur gris bleuâtre, due à un savon ferrugineux, mêlé de sulfure de fer. Le fer et le soufre proviennent des matériaux employés : la soude brute renferme une petite quantité de fer. Lorsqu'on chauffe cette pâte avec $\frac{1}{12}$ environ de son poids d'eau ou d'une lessive très-faible de soude caustique, elle fond, et si on laisse reposer le tout, on voit la masse se partager en deux parties : l'une, inférieure et fortement colorée, renferme le savon ferrugineux plus dense ; l'autre, supérieure, constitue le savon blanc. Lorsque ce dernier est com-

plètement éclairci, par le dépôt du savon ferrugineux, on le coule dans des *mises* où il se solidifie. On obtient ainsi le *savon blanc.* Veut-on, au contraire, obtenir du savon marbré, on agite la pâte pendant le refroidissement. La partie colorée, c'est-à-dire le savon ferrugineux, se répand alors dans toute la masse pour former des veines bleuâtres.

Depuis quelques années, on prépare de grandes quantités de savon en combinant avec la soude l'acide oléique qu'on obtient comme produit accessoire dans la fabrication des bougies stéariques.

Les savons mous sont à base de potasse. Ils s'obtiennent au moyen des huiles de graines, telles que celles de chènevis, d'œillette, de lin, qu'on saponifie par des lessives de potasse caustique.

Saponification. — On voit que toutes ces opérations industrielles ont pour but le dédoublement de corps gras neutres en acides gras, soit libres, soit combinés avec une base. Ce dédoublement a reçu le nom de *saponification.* Il s'effectue soit par l'action seule de l'eau et de la chaleur, soit par l'action d'une base, soit enfin par l'action d'un acide puissant comme l'acide sulfurique (saponification sulfurique). Dans ce dernier cas, l'acide se porte sur la glycérine pour former de l'acide sulfoglycérique. Quel que soit le procédé employé pour operer ce dédoublement, celui-ci exige toujours l'intervention de l'eau, dont les éléments se fixent sur le corps gras qui se dédouble, ainsi que l'a fort bien montré M. Chevreul. A cet égard, le dédoublement de la palmitine sous l'influence de la vapeur d'eau surchauffée peut servir de type à ce genre de réactions :



$$\overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix} O.C^{16}H^{31}O \\ O.C^{16}H^{31}O \\ O.C^{16}H^{31}O \end{matrix}\right. + 3H^2O = \overset{'''}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. + 3(C^{16}H^{31}O.OH)$$

Tripalmitine. Glycérine. Acide palmitique.

ACIDES POLYATOMIQUES ET POLYBASIQUES

Ces acides se rattachent aux alcools polyatomiques, comme les acides à 2 atomes d'oxygène, que nous avons déjà étudiés, se rattachent aux alcools monoatomiques.

Les acides polyatomiques appartiennent à diverses séries, parmi lesquelles nous mentionnerons d'une manière spéciale celles qui

comprennent les acides glycolique et oxalique. Ces deux acides sont, comme nous l'avons vu (p. 598), les produits d'oxydation du glycol.

Leurs homologues se rattachent à des glycols supérieurs :

GLYCOLS.	ACIDES $C^nH^{2n}O^3$.	ACIDES $C^nH^{2n-2}O^4$.
$CH^2.OH$ $\vert$ $CH^2.OH$ Glycol.	$CH^2.OH$ $\vert$ $CO.OH$ Acide glycolique.	$CO.OH$ $\vert$ $CO.OH$ Acide oxalique
$CH^2.OH$ $\vert$ CH^2 $\vert$ $CH^2.OH$ Propylglycol normal (Géromont, Reboul).	$CH^2.OH$ $\vert$ CH^2 $\vert$ $CO.OH$ Acide hydracrylique.	$CO.OH$ $\vert$ CH^2 $\vert$ $CO.OH$ Acide malonique.
CH^3 $\vert$ $CH.OH$ $\vert$ $CH^2.OH$ Isopropylglycol.	CH^3 $\vert$ $CH.OH$ $\vert$ $CO.OH$ Acide lactique de fermentation.	» »
$CH^2.OH$ $\vert$ CH^2 $\vert$ CH^2 $\vert$ $CH^2.OH$ Butylglycol normal. (inconnu)	« »	$CO.OH$ $\vert$ CH^2 $\vert$ CH^2 $\vert$ $CO.OH$ Acide succinique.

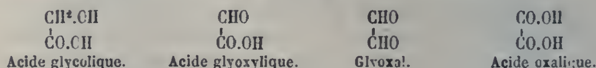
La première série est celle du glycol et des glycols supérieurs. Parmi ces derniers, les véritables homologues du glycol seraient ceux qui en différeraient par nCH^2 et dont les formules seraient par conséquent analogues à celles du propylglycol normal. Le propylglycol ordinaire, qui donne de l'acide lactique par oxydation, est un isomère de ce propylglycol normal (voir page 597).

La seconde série est celle de l'acide glycolique et de ses homologues. Ils dérivent des glycols correspondants par la substitution de O à H^2 dans un groupe $CH^2.OH$. Ils renferment, par conséquent, un seul groupe carboxyle, CO.OH : ils sont monobasiques, car l'atome d'hydrogène de ce groupe peut être échangé contre un métal univalent. On remarquera aussi qu'ils sont à la fois acides et alcools, acides par le carboxyle CO.OH, alcools primaires par le groupe $CH^2.OH$, ou alcools secondaires par le groupe CH.OH (voir page 596).

La troisième série est celle de l'acide oxalique et de ses homologues. Ils dérivent des glycols correspondants par la substitution de O^2 à $2H^2$ dans deux groupes $CH^2.OH$. Ils renferment par consé-

quent, deux groupes carboxyle CO.OH : ils sont *bibasiques*, car l'hydrogène de ces *deux* groupes peut être échangé contre une quantité équivalente de métal.

Entre l'acide glycolique et l'acide oxalique vient se placer un acide remarquable, à la fois acide monobasique et aldéhyde, et qu'on désigne sous le nom d'acide *glyoxylique*. Il renferme $C^2H^2O^3$. Il diffère par un atome d'oxygène en plus de l'aldéhyde oxalique que l'on désigne sous le nom de *glyoxal*, $C^2H^2O^2$, et par deux atomes d'hydrogène en moins de l'acide glycolique. Ces relations de composition sont exprimées par les formules suivantes :



Acide glycolique.	Acide glyoxylique.	Glyoxal.	Acide oxalique.
$CH^2.OH$	CHO	CHO	CO.OH
CO.OH	CO.OH	CHO	CO.OH

Parmi tous les acides qui forment ces séries, nous nous bornons à la description sommaire des acides glycolique et lactique, qui appartiennent à la première, et des acides oxalique et succinique, qui appartiennent à la seconde. Nous décrirons en outre les termes intermédiaires, l'acide glyoxylique et le glyoxal.

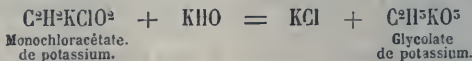
ACIDE GLYCOLIQUE.



$C^2H^4O^3$

Cet acide prend naissance par l'oxydation du glycol (p. 598). MM. Strecker et Socoloff l'ont découvert en faisant réagir l'acide azoteux sur le glycocolle ou sucre de gélatine (p. 624).

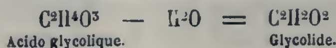
MM. R. Hoffmann et Kékulé ont fait voir qu'il se forme par l'action d'un excès de potasse sur l'acide monochloracétique :



$$C^2H^2KClO^2 + KHO = KCl + C^2H^3KO^3$$

Monochloracétate de potassium. — Glycolate de potassium.

Pur, cet acide se présente sous forme de cristaux très déliquescents et très solubles dans l'eau. Il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une forte réaction acide. Lorsqu'on le chauffe, il perd les éléments de l'eau et se convertit en *glycolide* ou anhydride glycolique $C^2H^2O^2$ ou plutôt $C^4H^4O^4$:



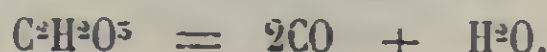
$$C^2H^4O^3 - H^2O = C^2H^2O^2$$

Acide glycolique. — Glycolide.

ACIDE GLYOXYLIQUE ET GLYOXAL.

L'acide glyoxylique, $C^2H^2O^3$, se forme par l'action de l'acide azotique étendu sur l'alcool. Pour le préparer, on fait arriver par un entonnoir, au fond d'une éprouvette, successivement de l'alcool à 80° C., puis de l'eau, puis de l'acide azotique fumant, et l'on abandonne le tout, pendant huit jours environ, à la température de 20°, de manière à laisser les trois couches se mêler peu à peu par diffusion. Il se dégage des gaz : le produit renferme de l'acide azotique, de l'acide glyoxylique, de l'acide glycolique, divers éthers et aldéhydes, notamment du glyoxal. On distribue alors la liqueur sur des assiettes plates, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu étant repris par l'eau, on sature par la craie et l'on filtre. A la liqueur filtrée on ajoute de l'alcool, qui précipite du glyoxylate et du glycolate de calcium. L'eau mère alcoolique renferme du glyoxal. Le précipité de sels calcaires étant recueilli sur un filtre et exprimé, on le dissout dans l'eau bouillante, et l'on abandonne la solution. Le glyoxylate de calcium, moins soluble que le glycolate, se dépose d'abord. Pour isoler l'acide glyoxylique, on décompose la solution aqueuse de glyoxylate de calcium par l'acide oxalique.

Propriétés. — L'acide glyoxylique est sirupeux et fortement acide. D'après sa constitution, il est à la fois acide et aldéhyde, et cette double fonction est exprimée par la formule $\begin{array}{l}CHO\\ |\\ CO.OH\end{array}$. Sa solution réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il dégage de l'oxyde de carbone :



$$C^2H^2O^3 = 2CO + H^2O.$$

Sous l'influence de l'hydrogène naissant il se convertit en acide glycolique :

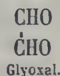


$$C^2H^2O^3 + H^2 = C^2H^4O^3.$$

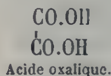
Glyoxal, $C^2H^2O^2$. — Ce corps se forme, en même temps que les produits que nous avons énumérés plus haut, par l'action de l'acide azotique faible sur l'alcool. On le trouve dans la solution alcoolique séparée du précipité de glyoxylate et de glycolate de calcium. On

ajoute à cette solution une solution concentrée de bisulfite de sodium. Ce sel forme avec le glyoxal une combinaison cristalline qui se dépose. On la recueille, et après l'avoir purifiée par cristallisation dans l'eau, on ajoute à la solution aqueuse du chlorure de baryum. Il se forme, par double décomposition, un sulfite de glyoxal-baryum, lequel se dépose en croûtes cristallines. A la solution de ce sel dans l'eau bouillante on ajoute une quantité d'acide sulfurique étendu, exactement suffisante pour précipiter le baryum à l'état de sulfate. La liqueur filtrée renferme de l'acide sulfureux et du glyoxal. Il suffit de l'évaporer au bain-marie pour que ce dernier reste.

Le glyoxal se présente sous forme d'une masse solide, amorphe, légèrement colorée, déliquescente, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse réduit énergiquement le nitrate d'argent ammoniacal. Il se combine avec les bisulfites, à la manière des aldéhydes. De fait, le glyoxal est l'aldéhyde de l'acide oxalique :

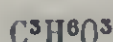


Glyoxal.



Acide oxalique.

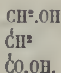
ACIDES LACTIQUE ET PARALACTIQUE.



Formation et constitution. — L'acide lactique a été découvert par Scheele dans le lait aigri. Berzelius a signalé l'existence, dans divers liquides de l'économie animale, d'un acide qu'on a d'abord cru identique avec l'acide résultant de la fermentation acide du lait. Plus tard, on a rencontré un acide identique avec ce dernier dans divers liquides, et l'on a reconnu que cet acide est le produit d'une fermentation particulière de la glucose, la fermentation lactique. On a constaté, en outre, que l'acide lactique de fermentation n'est point identique avec celui qui existe dans les liquides de l'économie et, en particulier, dans le liquide qui baigne les fibres musculaires. Ce dernier acide a reçu le nom d'acide *paralactique*. La nature de son isomérie avec l'acide lactique a été découverte récemment par M. Wislicenus. Elle paraît rentrer dans les cas d'isomérie physique : l'acide paralactique est doué du pouvoir rotatoire, et cette particularité physique entraîne des modi-

fications, légères à la vérité, dans les propriétés chimiques, modifications que nous indiquons plus loin en traitant des lactates.

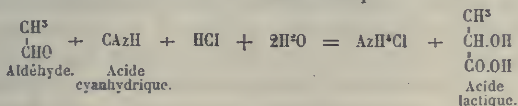
Indépendamment des deux acides que nous venons de mentionner, il existe un acide qu'on a d'abord nommé éthylénolactique, et qui résulte de l'oxydation du propylglycol normal : sa constitution est exprimée par la formule (p. 615) :



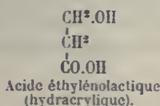
C'est l'acide hydracrylique.

Le même acide prend naissance lorsqu'on traite l'acide β-iodopropionique (page 578) par l'eau et l'oxyde d'argent. Sa propriété caractéristique est son dédoublement facile en eau et acide acrylique : de là le nom d'acide hydracrylique. (Wislicenus.)

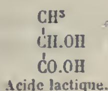
Quant à son isomère, l'acide lactique de fermentation, il prend naissance par l'oxydation du propylglycol ordinaire (A. Wurtz). Ce fait fixe sa constitution (p. 615). Celle-ci peut se déduire en outre d'un mode de formation très intéressant, qui a été observé par M. Strecker. Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'aldéhyde, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure d'ammonium et de l'acide lactique :



L'isomérie des acides lactique et hydracrylique peut donc être interprétée à l'aide des formules suivantes, qui marquent une différence dans le groupement des atomes :



Acide éthylénolactique (hydracrylique).



Acide lactique.

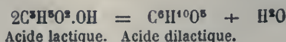
Les acides lactiques sont monobasiques : ils renferment l'un et l'autre le groupe CO.OH, caractéristique des acides organiques proprement dits. Le troisième atome d'oxygène y est contenu, à l'état

d'oxhydryle alcoolique, soit dans le groupe primaire $CH^2.OH$, soit dans le groupe secondaire $CH.OH$.

Les formules précédentes font voir que l'acide lactique remplit une fonction mixte : il est à la fois alcool et acide. C'est le fait qui domine son histoire. Et pour ne citer qu'une seule particularité remarquable, dans cet ordre d'idées, nous ajouterons que l'acide lactique, *acide*, peut s'éthérifier en réagissant sur l'acide lactique, *alcool*, l'oxhydryle d'un groupe $CO.OH$ d'une première molécule d'acide lactique pouvant former de l'eau avec l'hydrogène d'un oxhydryle alcoolique d'une seconde molécule d'acide lactique. L'acide dilactique et l'acide lactique anhydre ou lactide, qui prennent naissance par une déshydratation plus ou moins complète de deux molécules d'acide lactique, sont de véritables *éthers dilactiques*. Nous nous bornerons à indiquer ce point de vue, qui a été développé par M. Grimaux.

Préparation de l'acide lactique. — On abandonne à une température de 30 à 35° un mélange de 3 kilogrammes de glucose, dissoute dans 13 litres d'eau, de 4 kilogrammes de lait aigri, de 100 grammes de vieux fromage et de 1kil,5 de craie pulvérisée. Au bout de huit jours, le tout s'est pris en une masse de lactate de chaux. On purifie ce sel par cristallisation, et on le décompose exactement par l'acide sulfurique étendu. Après avoir séparé par le filtre le sulfate calcique, on sature la liqueur acide et bouillante par l'hydrocarbonate de zinc, on filtre et on laisse refroidir. Le lactate de zinc cristallise. La solution de ce sel étant décomposée par l'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfure de zinc et de l'acide lactique, qui reste en solution. On concentre cette solution au bain-marie.

Propriétés. — L'acide lactique est un liquide sirupeux, incolore, doué d'une saveur acide franche. Lorsqu'on le chauffe, il commence à perdre de l'eau à 130° et se convertit peu à peu en une masse jaune amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps est l'acide dilactique $C^6H^{10}O^5$:



$$2C^3H^5O^2.OH = C^6H^{10}O^5 + H^2O$$

Acide lactique. Acide dilactique.

A 230° il se dégage une petite quantité de gaz oxyde de carbone et carbonique, et il distille un produit qui se prend souvent en

masse par le refroidissement. C'est la *lactide* ou *anhydride dilactique*, qui dérive directement de l'acide dilactique :



$$C^6H^{10}O^5 = C^6H^8O^4 + H^2O$$

Acide dilactique. Lactide.

On avait admis pour la lactide la formule plus simple $C^3H^4O^2$. M. L. Henry a démontré, en déterminant la densité de vapeur de la lactide, que la formule double représente la véritable constitution de ce corps. M. Grimaux était déjà arrivé à cette conclusion par des considérations théoriques.

La lactide se présente sous forme de cristaux incolores. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool, et possède la propriété de fixer directement les éléments de l'eau, pour reconstituer l'acide lactique, et aussi les éléments de l'ammoniaque pour former la lactamide (voir page 622).

Acide paralactique. — C'est l'acide lactique qu'on peut extraire de la viande. On l'a aussi nommé *sarcolactique*. Pour le préparer on peut se servir de l'extrait de viande du commerce. On dissout cet extrait dans 4 parties d'eau, et l'on précipite la solution par 8 parties d'alcool à 90°.

On décante la solution alcoolique, et l'on reprend le résidu insoluble dans l'alcool par deux parties d'eau tiède pour précipiter de nouveau la solution par l'alcool. On réunit les liqueurs alcooliques et on les distille au bain-marie. Le résidu ayant été fortement acidulé par l'acide sulfurique, on l'agite avec de l'éther, qui dissout l'acide paralactique mis en liberté. La solution éthérée abandonne cet acide, qu'on convertit en sel de zinc, lequel est décomposé par l'hydrogène sulfuré, comme il a été dit page 620. L'acide paralactique est sirupeux comme son isomère. Il exerce le pouvoir rotatoire vers la droite (Wislicenus). Chauffé, il donne de la lactide, en se déshydratant.

D'après M. Wislicenus, l'extrait de viande renfermerait un autre acide paralactique, isomérique avec le précédent et optiquement inactif.

Lactates et paralactates. — L'acide lactique est un acide monobasique. Les lactates neutres renferment $C^3H^5O^3R'$ ou $(C^3H^5O^3)^2M''$. Le plus caractéristique est le *lactate de zinc* $(C^3H^5O^3)^2Zn'' + 3H^2O$, qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se sépare de la solution bouillante en aiguilles ou en lamelles brillantes.

Le *paralactate de zinc* cristallise avec 2 molécules d'eau et est beaucoup plus soluble que le lactate ordinaire.

Le *lactate de calcium*, $(C^3H^5O^3)^2Ca + 5H^2O$, cristallise en mamelons formés par de petites aiguilles groupées autour d'un centre commun. Ainsi que tous les lactates, il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son isomère, le *paralactate de calcium*, se dépose de l'eau bouillante avec 4 molécules d'eau de cristallisation. D'après M. Wislicenus, ce sel renfermerait $2(C^3H^5O^3)^2Ca + 9H^2O$.

Le *lactate ferreux*, $(C^3H^5O^3)^2Fe$, qu'on prépare par double décomposition avec le lactate calcique et le sulfate ferreux, se présente sous forme de croûtes cristallines verdâtres, solubles dans l'eau. Il est employé en médecine.

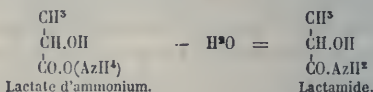
Lactamide, $C^3H^7AzO^2$. — Lorsqu'on traite une solution alcoolique de lactide par l'ammoniaque et qu'on évapore la liqueur, on obtient des cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool. C'est la lactamide :



$$\underset{\text{Lactide.}}{C^6H^8O^4} + 2AzH^3 = \underset{\text{Lactamide.}}{2C^3H^7AzO^2}$$

La potasse caustique dédouble la lactamide en acide lactique et en ammoniaque.

La lactamide représente du lactate d'ammonium moins de l'eau :



$$\underset{\text{Lactate d'ammonium.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.O(AzH^4) \end{matrix}} - H^2O = \underset{\text{Lactamide.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}$$

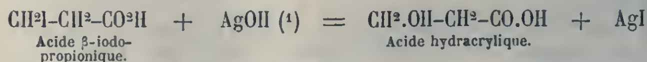
ACIDE HYDRACRYLIQUE.

(ÉTHYLÉNOLACTIQUE)



$C^3H^6O^3$

Cet acide se forme par l'oxydation du propylglycol normal. Il prend aussi naissance lorsqu'on traite l'acide β-iodopropionique par l'eau et l'oxyde d'argent :



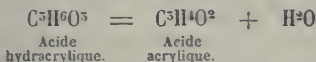
$$\underset{\text{Acide β-iodo-propionique.}}{CH^2I\text{-}CH^2\text{-}CO^2H} + AgOH\ (^1) = \underset{\text{Acide hydracrylique.}}{CH^2.OH\text{-}CH^2\text{-}CO.OH} + AgI$$

Pour le préparer, on convertit le sel d'argent formé dans cette réac-

(1) Au lieu de $Ag^2O + H^2O$.

tion en sel de zinc, et l'on décompose celui-ci par l'hydrogène sulfuré.

L'acide hydracrylique est sirupeux. Lorsqu'on le chauffe, il se dédouble en acide acrylique et en eau :



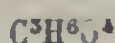
$$C^3H^6O^3 = C^3H^4O^2 + H^2O$$

Acide hydracrylique. — Acide acrylique.

Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il se convertit de nouveau en acide β-iodopropionique. Son *sel de sodium*, $C^3H^5O^3Na$, se dépose de l'alcool en cristaux fusibles de 142° à 143°. Entre 180° et 200°, il perd de l'eau et se convertit en partie en acrylate de sodium.

L'*hydracrylate de zinc*, $(C^3H^5O^3)^2Zn + H^2O$, est caractéristique. Il forme de gros cristaux très-brillants, solubles dans environ une partie d'eau.

ACIDE GLYCÉRIQUE.

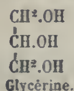


$C^3H^6O^4$

On obtient cet acide en oxydant la glycérine par l'acide nitrique ou encore en la traitant par le brome et l'eau. Il se forme aussi par la décomposition spontanée de la nitroglycérine.

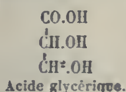
Pour le préparer, on introduit dans une éprouvette à pied 1 partie d'acide nitrique d'une densité de 1,5 et 1 partie de glycérine qu'on mêle avec son volume d'eau. On prend soin de superposer les deux liquides sans les mêler, et l'on abandonne le tout pendant 5 à 6 jours. Les deux corps se mêlent peu à peu et réagissent l'un sur l'autre. On évapore ensuite le liquide au bain-marie, on fait bouillir le résidu avec de l'hydrate de plomb bien lavé et délayé dans l'eau, et l'on filtre à chaud. Il se sépare par le refroidissement des cristaux de glycérate de plomb qu'on purifie. La solution de ce sel, décomposée par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide glycérique.

Propriétés. — Cet acide se présente sous forme d'un sirop épais, légèrement jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, à réaction acide. Il est triatomique et monobasique. L'acide iodhydrique le réduit à chaud en acide β-iodopropionique (page 578). Ses rapports avec la glycérine sont exprimés par les formules suivantes :



$CH^2.OH$
$CH.OH$
$CH^2.OH$

Glycérine.

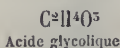


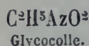
$CO.OH$
$CH.OH$
$CH^2.OH$

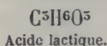
Acide glycérique.

Aux acides glycolique et lactique se rattachent deux corps azotés importants, le glycocolle et l'alanine. Ces corps font partie d'une série qui comprend, en outre, la leucine, matière azotée qui joue un rôle dans l'économie animale.

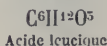
Lorsqu'on dirige dans la solution de glycocolle, d'alanine, de leucine un courant de vapeur nitreuse, il se dégage de l'azote, et ces corps se convertissent en acides glycolique, lactique, leucique. On a donc les séries suivantes :

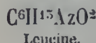










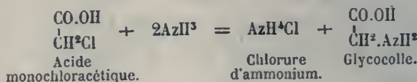


GLYCOCOLLE.

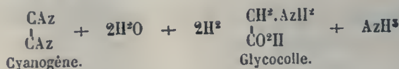


Ce corps se rattache à l'acide acétique et à l'acide glycolique. Il a été découvert par Braconnot, qui l'a obtenu en faisant bouillir pendant longtemps la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu, saturant le liquide avec du carbonate de baryum et évaporant la solution filtrée. De là le nom de *sucre de gélatine* ou *glycocolle*.

Modes de formation. — 1° M. Cahours a obtenu le même corps en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique (p. 566) :



2° Lorsqu'on dirige un courant de cyanogène dans de l'acide iodhydrique bouillant, ce dernier est réduit avec séparation d'iode et il se forme du glycocolle :



Propriétés. — Le glycocolle est un corps solide qui cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles à 170°. Il possède une saveur

sucrée. Il se dissout dans 4 parties d'eau ; il est très-peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution possède une faible réaction acide. Le glycocolle peut former, en effet, des combinaisons avec les bases. Lorsqu'on le fait digérer pendant quelques heures entre 80° et 104° avec de l'oxyde d'argent, il dissout cet oxyde pour former la combinaison $C^2H^4AgAzO^2$. Le composé cuivrique $(C^2H^4AzO^2)^2Cu+H^2O$ cristallise en belles aiguilles bleu foncé. D'un autre côté, on connait aussi des combinaisons de glycocolle avec les acides. Il existe un azotate de glycocolle cristallisable en gros prismes renfermant $C^2H^5AzO^2,AzO^3H$.

Le glycocolle donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge intense que les acides font disparaître et qui est rétablie par l'ammoniaque.

Lorsqu'on dirige un courant de vapeur nitreuse dans une solution de glycocolle, celui-ci se convertit en acide glycolique, en même temps qu'il se dégage de l'azote :

$$\underset{\text{Glycocolle.}}{2C^2H^5AzO^2} + Az^2O^3 = \underset{\text{Acide glycolique.}}{2C^2H^4O^3} + H^2O + 2Az^2$$

Méthylglycocolle ou sarcosine, $C^3H^7AzO^2$. — On obtient ce corps en faisant réagir la méthylamine sur l'acide monochloracétique : il se forme en vertu d'une réaction analogue à celle qui fournit le glycocolle :

$$\underset{\substack{\text{Acide monochlor-}\\\text{acétique.}}}{\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^2Cl\end{matrix}} + 2AzH^2(CH^3) = \underset{\substack{\text{Chlorhydrate de}\\\text{méthylamine.}}}{AzH^2(CH^3)HCl} + \underset{\text{Sarcosine.}}{\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^2.AzH(CH^3)\end{matrix}}$$

La sarcosine prend aussi naissance par le dédoublement de la créatine et de la caféine par la baryte (Liebig). Elle cristallise en prismes rhomboïdaux, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Elle fond vers 100°, et peut être sublimée sans altération. Avec les acides elle forme des combinaisons comme le glycocolle. Distillée avec de la baryte caustique, elle fournit de la méthylamine. Voici une réaction qui la distingue du glycocolle. Par l'action de l'acide azoteux elle fournit, comme tous les corps qui renferment un groupe AzH, un dérivé nitrosé :

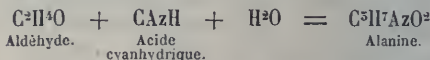
$$\underset{\text{Sarcosine.}}{\begin{matrix}CO^2H\\ |\\ H^2.AzH(CH^3)\end{matrix}} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{azoteux}}}{AzO.OH} = \underset{\text{Nitrososarcosine.}}{\begin{matrix}CO^2H\\ |\\ CH^2.Az(AzO)CH^3\end{matrix}} + H^2O$$

ALANINE.



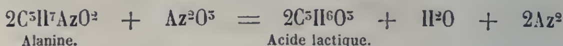
$C^3H^7AzO^2$

M. Strecker a fait la synthèse de l'alanine en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde-ammoniaque et d'acide cyanhydrique :



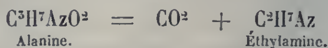
$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + H^2O = \underset{\text{Alanine.}}{C^3H^7AzO^2}$$

On évapore le liquide brun qui résulte de cette réaction. L'alanine cristallise en aiguilles dures, groupées en étoiles ou en touffes, solubles dans l'eau, très-peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La solution aqueuse est neutre. Lorsqu'on y dirige un courant de gaz azoteux, il se dégage de l'azote, et il se forme de l'acide lactique :



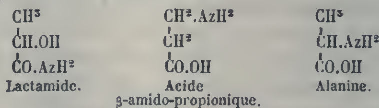
$$\underset{\text{Alanine.}}{2C^3H^7AzO^2} + Az^2O^3 = \underset{\text{Acide lactique.}}{2C^3H^6O^3} + H^2O + 2Az^2$$

Chauffée avec précaution, l'alanine peut se sublimer. Par la distillation sèche, elle se dédouble en gaz carbonique et éthylamine (Limpricht) :



$$\underset{\text{Alanine.}}{C^3H^7AzO^2} = CO^2 + \underset{\text{Éthylamine.}}{C^2H^7Az}$$

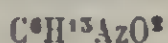
L'alanine est isomérique avec la sarcosine, avec la lactamide et avec un acide amidé que l'on obtient par l'action de l'ammoniaque sur l'acide β-iodopropionique (page 578). Les formules suivantes rendent compte de ces isoméries :



CH^3	$CH^2.AzH^2$	CH^3
$CH.OH$	CH^2	$CH.AzH^2$
$CO.AzH^2$	$CO.OH$	$CO.OH$
Lactamide.	Acide β-amido-propionique.	Alanine.

L'*acide β-amido-propionique*, qui se forme dans la réaction que l'on vient d'indiquer, cristallise en prismes clinorhombiques, incolores, transparents. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Chauffé avec précaution à 170°, il se sublime en partie sous forme d'aiguilles.

LEUCINE.



$C^6H^{13}AzO^2$

Ce corps a été découvert par Proust, en 1818, dans le vieux fromage. Il parait identique avec une substance retirée du gras de cadavre et nommée par Fourcroy *aposépédine*. C'est un produit de la putréfaction des matières animales. Il se forme aussi lorsqu'on fait bouillir la corne, les tissus gélatineux, les matières albuminoïdes, avec de l'acide sulfurique étendu, ou qu'on les fond avec de la potasse caustique. Dans ces réactions, il se forme en même temps de la tyrosine et quelquefois du glycocolle.

La leucine existe toute formée dans l'économie. On l'a rencontrée dans le tissu du foie, de la rate, des poumons, du pancréas, des glandes salivaires, etc. M. Limpricht l'a formée artificiellement à l'aide d'un procédé analogue à celui qui a servi à M. Strecker pour la synthèse de l'alanine (p. 626).

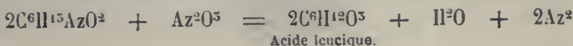
Préparation. — Le meilleur procédé de préparation de la leucine consiste à faire bouillir pendant vingt-quatre heures 2 parties de rognures de corne avec un mélange de 5 parties d'acide sulfurique et de 13 parties d'eau, en ayant soin de remplacer l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. On neutralise avec un lait de chaux. On sépare le sulfate calcique par le filtre et l'on précipite par l'acide oxalique une petite quantité de chaux qui est entrée en dissolution. La solution filtrée, abandonnée à elle-même, laisse déposer d'abord de la tyrosine. La leucine reste dans l'eau mère, d'où elle se dépose en cristaux. On a fait cristalliser finalement dans l'alcool faible.

Propriétés. — La leucine cristallise en lamelles blanches. Elle se dissout dans 27 parties d'eau froide et plus abondamment dans l'eau bouillante. Elle est insoluble dans l'éther. Elle fond à 170°. A une température plus élevée, elle se décompose en gaz carbonique et amylamine :



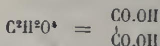
$$\underset{\text{Leucine.}}{C^6H^{13}AzO^2} = CO^2 + \underset{\text{Amylamine.}}{C^5H^{13}Az}$$

Lorsqu'on dirige dans une solution de leucine un courant d'acide azoteux, elle se convertit en un homologue de l'acide lactique, l'*acide leucique* (Strecker) :



$$2C^6H^{13}AzO^2 + Az^2O^3 = \underset{\text{Acide leucique.}}{2C^6H^{12}O^3} + H^2O + 2Az^2$$

ACIDE OXALIQUE.



$$C^2H^2O^4 = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

État naturel et modes de formation. — Cet acide important se rencontre dans un grand nombre de végétaux. Wiegleb et Scheele l'ont retiré du sel d'oseille, qui est un oxalate acide de potassium.

Le procédé de Scheele est demeuré classique. Il consiste à précipiter la solution du sel d'oseille par l'acétate de plomb et à décomposer le précipité d'oxalate de plomb par l'hydrogène sulfuré. Le grand chimiste suédois a démontré l'identité de l'acide ainsi formé avec celui que Bergman avait obtenu antérieurement en traitant le sucre par l'acide azotique.

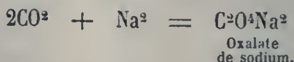
On rencontre l'acide oxalique dans l'économie animale. Les urines laissent souvent déposer de petits cristaux d'oxalate de calcium. Ce sel se dépose quelquefois dans la vessie et forme alors des calculs mamelonnés qui sont connus sous le nom de *calculs muraux*.

L'acide oxalique prend naissance lorsqu'on traite une foule de matières organiques par l'acide azotique ou par la potasse fondante.

Nous avons déjà fait connaître les relations qui existent entre l'acide oxalique et le glycol (page 598).

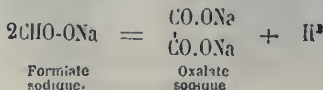
Le cyanogène donne de l'acide oxalique en se décomposant au contact de l'eau (page 470).

M. Drechsel a réalisé une belle synthèse de l'acide oxalique. En faisant passer du gaz carbonique sur du sodium disséminé dans du sable quartzeux très-sec et chauffé à 350°, il a obtenu de l'oxalate de sodium :



$$2CO^2 + Na^2 = \underset{\text{Oxalate de sodium.}}{C^2O^4Na^2}$$

Enfin l'acide oxalique se forme par l'action d'une chaleur modérée sur le formiate sodique :



$$\underset{\text{Formiate sodique.}}{2CHO\text{-}ONa} = \underset{\text{Oxalate sodique}}{\begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CO.ONa \end{matrix}} + H^2$$

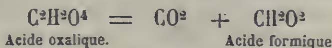
Préparation. — On obtient l'acide oxalique dans les arts par deux procédés. L'un consiste à oxyder par l'acide azotique des mélasses de qualité inférieure. L'opération donne lieu à un grand dégagement de vapeurs nitreuses et de gaz carbonique. Elle se fait dans des chaudières de plomb qui ne sont point attaquées, en présence d'un grand excès de matière organique oxydable.

Un autre procédé consiste à faire réagir à une température élevée la potasse sur la sciure de bois.

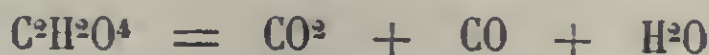
On reprend la masse par l'eau, qui en extrait de l'oxalate de potassium. On traite cette solution par un lait de chaux qui précipite de l'oxalate de calcium, et la potasse est régénérée. Le précipité d'oxalate de calcium est décomposé par l'acide sulfurique : il se forme du sulfate calcique presque insoluble et l'acide oxalique se dissout dans l'eau. La solution, convenablement évaporée, le laisse déposer en cristaux. Quant à la potasse qui reste en solution dans l'eau, elle est évaporée et sert à de nouvelles opérations.

Propriétés. — L'acide oxalique se dépose du sein de sa solution aqueuse en gros prismes transparents, qui renferment 2 molécules d'eau de cristallisation. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent. Ils perdent complètement leur eau à 100° ou dans le vide sec. Une partie d'acide oxalique se dissout dans 15,5 parties d'eau à 10°. Cet acide est aussi très-soluble dans l'alcool.

Il fond à 98° dans son eau de cristallisation. A 132° il commence à dégager des gaz, et entre 155° et 160° il se dédouble en eau, gaz carbonique, oxyde de carbone et acide formique :



$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = CO^2 + \underset{\text{Acide formique}}{CH^2O^2}$$



$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CO + H^2O$$

En même temps, une portion de l'acide sec échappe à la décomposition et se sublime.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, l'acide oxalique se dédouble en eau, oxyde de carbone et gaz carbonique, selon l'équation indiquée plus haut.

Certains chlorures sont réduits par l'ébullition avec une solution d'acide oxalique : il se forme de l'acide chlorhydrique et il se dégage du gaz carbonique. Le chlorure d'or laisse déposer, dans ces circonstances, de l'or métallique ; le chlorure mercurique est ramené à l'état de chlorure mercureux.

Expérience. — 1° Dans une solution de chlorure de calcium je verse une solution d'acide oxalique ou mieux d'oxalate d'ammoniaque : il se forme un précipité blanc d'oxalate de calcium.

Ce précipité se forme même dans des liqueurs très-étendues.

2° Je chauffe dans un tube bouché une petite quantité d'oxalate d'argent. Ce sel se décompose subitement avec une sorte d'explosion, en laissant une poudre grise qui est projetée avec violence et qui est de l'argent métallique :



$$\underset{\text{Oxalate d'argent.}}{C^2O^4Ag^2} = 2CO^2 + Ag^2$$

Ces réactions caractérisent l'acide oxalique.

Oxalates. — L'acide oxalique est bibasique : ses 2 atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par 2 atomes d'un métal univalent ou par un atome d'un métal bivalent. On connaît des oxalates acides et des oxalates neutres.

Oxalate acide de potassium, $C^2O^4KH + H^2O$. — Ce sel constitue, en grande partie, le sel d'oseille du commerce. On le retire du suc de diverses espèces de Rumex et d'Oxalis, suc qu'on clarifie au moyen de l'argile et qu'on évapore ensuite jusqu'à cristallisation.

Il est peu soluble dans l'eau.

Expérience. — 1° Dans une solution d'oxalate neutre de potassium je verse une solution concentrée d'acide oxalique et j'agite : il se précipite de l'oxalate acide de potassium (oxalate monopotassique).

2° Dans une solution de sel d'oseille je verse une solution concentrée d'acide oxalique et j'agite : il se forme un précipité blanc cristallin, qu'on nomme *quadroxalate de potassium* et qui est une combinaison d'acide oxalique et d'oxalate monopotassique.

Elle renferme $C^2H^2O^4 + C^2HKO^4 + 2H^2O$.

Oxalate de potassium neutre, $C^2O^4K^2 + H^2O$. — On obtient ce sel en neutralisant une solution de sel d'oseille par le carbonate de potassium et en évaporant. Il forme des prismes clinorhombiques, très-solubles dans l'eau.

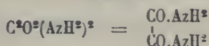
Oxalate d'ammonium, $C^2O^4(AzH^4)^2 + H^2O$. — Ce sel, fréquemment employé comme réactif, se forme lorsqu'on neutralise l'acide oxalique par l'ammoniaque. La solution évaporée laisse déposer des cristaux incolores qui appartiennent au type du prisme orthorhombique. Il existe un oxalate acide d'ammonium, $C^2O^4H(AzH^4)$.

L'acide oxalique est un poison violent. Lorsqu'il est ingéré à la dose de 8, 12 et 20 grammes, il produit des accidents toxiques qui peuvent être mortels. Il agit sur le cœur, dont il ralentit les mouvements, et sur les centres nerveux, dont il déprime rapidement les fonctions.

Oxalate d'éthyle ou éther oxalique, $C^2O^4(C^2H^5)^2$. — On prépare cet éther en distillant un mélange de 1 partie de sel d'oseille, 1 partie d'alcool et 2 parties d'acide sulfurique concentré. On ajoute de l'eau au liquide distillé, on sépare la couche oléagineuse qui s'est déposée, et, après l'avoir lavée avec une solution d'un carbonate alcalin, on la distille en rejetant ce qui passe au-dessous de 180°.

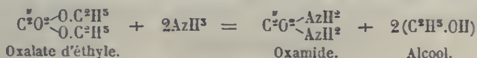
L'éther oxalique est un liquide incolore, plus dense que l'eau, doué d'une odeur aromatique. Il bout à 186°. Densité à 8° = 1.093.

OXAMIDE.



$$C^2O^2(AzH^2)^2 = \begin{array}{l} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}$$

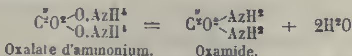
Expérience. — Qu'on ajoute une solution d'ammoniaque à de l'éther oxalique, celui-ci se prendra immédiatement en une masse blanche formée par une poudre cristalline. C'est l'*oxamide* :



$$C^2O^2\begin{array}{l}\diagup O.C^2H^5 \\ \diagdown O.C^2H^5\end{array} + 2AzH^3 = C^2O^2\begin{array}{l}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{array} + 2(C^2H^5.OH)$$

Oxalate d'éthyle. Oxamide. Alcool.

L'oxamide se forme aussi par la distillation sèche de l'oxalate neutre d'ammonium :



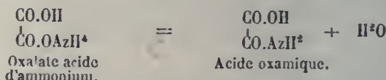
$$C^2O^2\begin{array}{l}\diagup O.AzH^4 \\ \diagdown O.AzH^4\end{array} = C^2O^2\begin{array}{l}\diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2\end{array} + 2H^2O$$

Oxalate d'ammonium. Oxamide.

Cette dernière réaction, étudiée en 1830 par M. Dumas, a donné lieu à la découverte des amides.

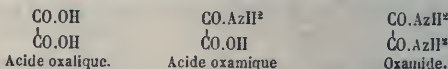
L'oxamide est une poudre blanche cristalline, très peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement. Comme toutes les amides, elle est décomposée par la potasse bouillante, qui en dégage de l'ammoniaque, en même temps qu'il se forme de l'oxalate alcalin.

Acide oxamique. — Ce corps se forme lorsqu'on chauffe l'oxalate acide d'ammonium entre 220° et 238° (Balard) :

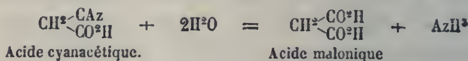


C'est une poudre grenue, jaunâtre, que l'eau bouillante convertit en oxalate acide d'ammonium par fixation de 1 molécule d'eau.

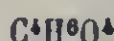
Les formules suivantes expriment les relations qui existent entre l'acide oxalique, l'acide oxamique et l'oxamide :



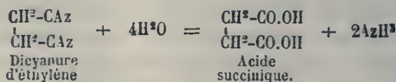
L'homologue supérieur de l'acide oxalique est l'*acide malonique*, $CH^2 \langle {CO^2H \atop CO^2H}$, qui a été d'abord obtenu par l'oxydation de l'acide malique et qui résulte aussi de l'hydratation de l'acide cyanacétique :



ACIDE SUCCINIQUE.



Cet acide, qu'on a obtenu d'abord par la distillation du succin, est un des produits de l'oxydation, par l'acide azotique, des acides gras complexes, tels que les acides stéarique et palmitique. Il se forme aussi par la fermentation du malate de calcium, par la réduction des acides malique et tartrique sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique. M. Maxwell Simpson l'a formé par synthèse en décomposant par la potasse le dicyanure d'éthylène :

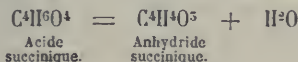


On voit que dans cette réaction, qui est une sorte d'hydratation,

l'azote des deux groupes cyanogène s'unit à H^3 et est remplacé par $O^2H = H^4O^2 - H^3$. L'acide succinique renferme donc deux groupes CO^2H unis à de l'éthylène : il est bibasique (p. 466).

Préparation. — On prépare l'acide succinique soit en soumettant le succin, ou ambre jaune, à la distillation sèche et purifiant le produit solide de cette distillation, soit en exposant du malate de calcium, mêlé d'une petite quantité de fromage blanc, pendant quelque temps, à une température de 30° ou 40°. Par suite d'une réduction due à une sorte de fermentation, le malate se convertit alors en succinate. Le succinate de calcium, décomposé par l'acide sulfurique étendu, donne du sulfate de calcium qu'on sépare par le filtre et une solution d'acide succinique qui cristallise après concentration.

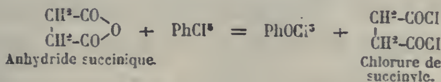
Propriétés. — L'acide succinique forme de grands cristaux incolores, inaltérables à l'air, fusibles à 180°. A 235°, il entre en ébullition et se dédouble en *anhydride succinique* et en eau :



$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^3} + H^2O$$

Il se dissout dans 20 p. d'eau à la température ordinaire ; il est moins soluble dans l'alcool et se dissout à peine dans l'éther.

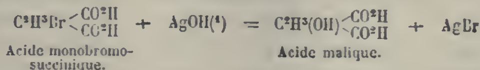
L'*anhydride succinique*, $C^4H^4O^3$, forme une masse cristalline blanche. Par l'action du perchlorure de phosphore ce dernier corps se convertit en chlorure de succinyle, $C^4H^4O^2Cl^2$:



$$\underset{\text{Anhydride succinique.}}{\begin{matrix} CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^2\text{-}CO \end{matrix}\!\!>O} + PhCl^5 = PhOCl^3 + \underset{\text{Chlorure de succinyle.}}{\begin{matrix} CH^2\text{-}COCl \\ | \\ CH^2\text{-}COCl \end{matrix}}$$

En chauffant l'acide succinique humide, en vase clos, avec du brome, M. Kékulé a obtenu les acides *monobromo-succinique* et *dibromo-succinique*.

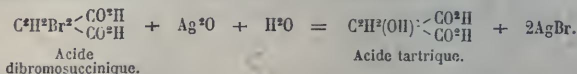
L'acide monobromo-succinique se convertit en acide malique lorsqu'on le traite par l'eau et l'oxyde d'argent :



$$\underset{\text{Acide monobromo-succinique.}}{C^2H^3Br\begin{matrix} <CO^2H \\ <CO^2H \end{matrix}} + AgOH(^1) = \underset{\text{Acide malique.}}{C^2H^3(OH)\begin{matrix} <CO^2H \\ <CO^2H \end{matrix}} + AgBr$$

(¹) Au lieu de $Ag^2O + H^2O$.

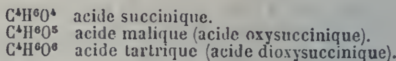
L'acide dibromo-succinique se convertit en acide tartrique lorsqu'on le traite par l'eau et l'oxyde d'argent :



$$C^2H^2Br^2{<}\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} + Ag^2O + H^2O = C^2H^2(OH)^2{<}\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} + 2AgBr.$$

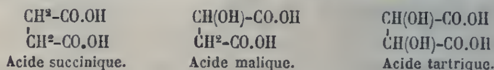
Acide dibromosuccinique. — Acide tartrique.

Ces réactions, qui ont été découvertes par M. Kékulé, établissent des relations étroites entre les acides succinique, malique, tartrique :



$C^4H^6O^4$ acide succinique.
$C^4H^6O^5$ acide malique (acide oxysuccinique).
$C^4H^6O^6$ acide tartrique (acide dioxysuccinique).

Les formules suivantes expriment la constitution de ces acides :



Acide succinique.	Acide malique.	Acide tartrique.
CH^2-CO.OH	CH(OH)-CO.OH	CH(OH)-CO.OH
CH^2-CO.OH	CH^2-CO.OH	CH(OH)-CO.OH

Sous l'influence des agents réducteurs, ces acides peuvent être convertis en acide succinique. Qu'on les chauffe l'un ou l'autre avec un grand excès d'acide iodhydrique, il se forme de l'eau, il se dépose de l'iode et la liqueur renferme alors de l'acide succinique. (Schmitt et Dessaignes.) Ces réactions, fort importantes, ont mis en évidence, pour la première fois, les propriétés réductrices de l'acide iodhydrique.



Le dicyanure d'éthylidène, $CH^3-CH(CAz)^2$, correspondant au chlorure, CH^3-CHCl^2 (page 516), fournit par l'ébullition avec la potasse l'*acide isosuccinique*, $CH^3-CH{<}\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$, cristallisable en aiguilles fusibles à 130°, et plus soluble dans l'eau que l'acide succinique.

ACIDE MALIQUE.

$C^4H^6O^5$

Cet acide, qu'on rencontre dans une foule de végétaux, a été retiré par Scheele du suc de pommes. On le prépare ordinairement avec les baies de sorbier, récoltées avant leur complète maturité. On les exprime fortement, on porte le suc à l'ébullition, on le filtre et on le neutralise par un lait de chaux, à la température de l'ébullition. Il se dépose du malate de calcium. On convertit ce sel

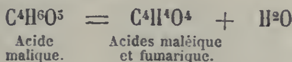
en malate acide en le dissolvant dans l'eau bouillante acidulée d'acide azotique. Le malate acide de calcium peut être purifié facilement par cristallisation. On le convertit en malate de plomb, par double décomposition, au moyen de l'acétate de plomb, et l'on décompose par l'hydrogène sulfuré le sel de plomb délayé dans l'eau pure. On filtre et l'on évapore la solution d'acide malique. (Liebig.)

Propriétés. — L'acide malique se présente sous forme de petites aiguilles groupées en mamelons. Exposés à l'air, ces cristaux tombent en déliquescence.

La solution aqueuse d'acide malique offre une saveur acide franche. Lorsqu'on la conserve pendant longtemps, elle se remplit de moisissures. Elle dévie à gauche le plan de polarisation. D'un autre côté, on connaît aussi un acide *malique inactif*, c'est-à-dire un acide qui n'est point doué du pouvoir rotatoire. (Pasteur.)

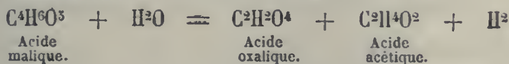
La solution d'acide malique ne trouble l'eau de chaux et l'eau de baryte ni à froid, ni à l'ébullition.

Lorsqu'on le chauffe, l'acide malique commence à perdre de l'eau vers 130° et se convertit entre 150° et 200° en deux acides isomériques l'un avec l'autre, et qu'on désigne sous les noms d'acides maléique et fumarique :



$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} = \underset{\text{Acides maléique et fumarique.}}{C^4H^4O^4} + H^2O$$

Sous l'influence de la potasse l'acide malique se dédouble vers 150° en acide oxalique et en acide acétique :



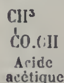
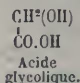
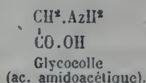
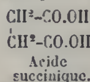
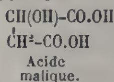
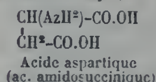
$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + H^2$$

ASPARAGINE ET ACIDE ASPARTIQUE.

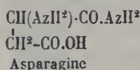
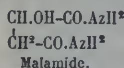
Les acides succinique et malique présentent des rapports de composition simples et remarquables avec deux corps azotés qui sont connus depuis très longtemps, savoir : l'asparagine et l'acide aspartique.

Ce dernier corps est l'acide amidosuccinique et est à l'acide succinique ce que le glycocolle (acide amido-acétique) est à l'acide acétique.

D'un autre côté, il présente avec l'acide malique les mêmes rapports que le glycocolle avec l'acide glycolique :

Quant à l'asparagine, elle est la monamide aspartique ou amido-succinique. Elle est isomérique avec la diamide de l'acide malique :

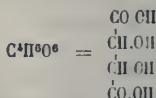



Asparagine, $C^4H^8Az^2O^3$. — Ce corps existe tout formé dans les asperges, dans le salsifis noir, dans les racines de guimauve et de réglisse, dans les bourgeons des céréales, dans les pois, les vesces, les haricots avant la floraison. Pour la retirer de ces produits végétaux, on les exprime à l'état frais, on clarifie le jus et on le concentre. L'asparagine se dépose en cristaux incolores. Elle est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, plus soluble dans l'eau chaude. Elle forme des combinaisons avec les bases et avec les acides. Soumise à l'ébullition avec ces agents, elle perd de l'ammoniaque et se convertit en acide aspartique :



Acide aspartique, $C^4H^7AzO^4$. — Cristaux rhombiques, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude. Comme le glycocolle, l'acide aspartique peut former des combinaisons avec les bases et les acides.

ACIDE TARTRIQUE.



Cet acide important a été découvert par Scheele dans le tartre

qui se dépose dans les tonneaux où l'on conserve le vin. On le retire du tartre purifié, qu'on nomme *crème de tartre* et qui constitue le tartrate acide de potassium.

Préparation. — On dissout ce sel dans l'eau bouillante et l'on y ajoute de la craie jusqu'à cessation de l'effervescence due au dégagement du gaz carbonique. Il se forme du tartrate de calcium insoluble et il reste en solution du tartrate de potassium neutre. On recueille le tartrate de calcium sur un filtre et l'on précipite la liqueur filtrée par le chlorure de calcium. On obtient ainsi une nouvelle portion de tartrate de calcium insoluble qu'on réunit, après lavage, à la première. On délaye ensuite ce sel dans l'eau et on le décompose exactement par l'acide sulfurique étendu. Il se forme du sulfate de calcium qu'on sépare par le filtre. La liqueur filtrée, convenablement évaporée et abandonnée dans un endroit chaud, laisse déposer l'acide tartrique en cristaux.

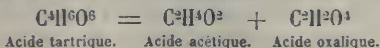
Propriétés. — L'acide tartrique cristallise en gros prismes clinorhombiques. Ces cristaux présentent souvent des facettes hémiédriques. Ils sont inaltérables à l'air. Ils se dissolvent dans environ la moitié de leur poids d'eau froide et plus abondamment encore dans l'eau bouillante. Ils se dissolvent aussi dans l'alcool, mais non dans l'éther.

La solution aqueuse de l'acide tartrique dévie *à droite* le plan de polarisation. Elle précipite en blanc l'eau de chaux et l'eau de baryte; mais un excès d'acide redissout les précipités.

Expérience. — J'ajoute à une solution de sulfate de cuivre un excès d'acide tartrique, puis je sursature la liqueur par la potasse caustique. Il ne se précipite point d'hydrate de cuivre, mais la liqueur, qui demeure transparente, prend une belle teinte bleu foncé: c'est ce qu'on nomme la liqueur *cupro-potassique*.

De même, du chlorure ferrique additionné d'acide tartrique n'est pas précipité par un excès de potasse caustique.

Lorsqu'on fond l'acide tartrique avec de l'hydrate de potassium, il se dédouble en acide acétique et en acide oxalique :



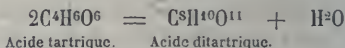
$$C^4H^6O^6 = C^2H^4O^2 + C^2H^2O^4$$

Acide tartrique. Acide acétique. Acide oxalique.

Action de la chaleur sur l'acide tartrique. — 1° L'acide tartrique fond entre 170° et 180°. Lorsque l'action de la chaleur

n'est pas prolongée, il se convertit en un acide isomérique qu'on a nommé *métatartrique.*

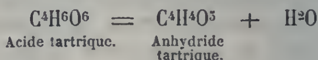
2° Lorsqu'on le maintient pendant quelque temps en fusion, il perd de l'eau et se convertit en *acide ditartrique :*



$$2C^4H^6O^6 = C^8H^{10}O^{11} + H^2O$$

Acide tartrique. Acide ditartrique.

3° Lorsqu'on chauffe brusquement à feu nu, pendant quatre ou cinq minutes, 15 à 20 grammes d'acide tartrique, il se boursoufle et l'on obtient une masse spongieuse, jaunâtre, déliquescente, qui constitue ce qu'on nomme l'*acide tartrique anhydre:*

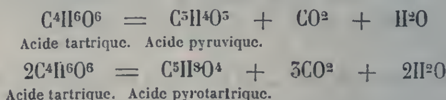


$$C^4H^6O^6 = C^4H^4O^5 + H^2O$$

Acide tartrique. Anhydride tartrique.

Chauffé pendant quelque temps à 150° dans une étuve à huile, l'anhydride tartrique devient insoluble dans l'eau.

4° Lorsqu'on soumet l'acide tartrique à la distillation, en le chauffant graduellement dans une cornue jusqu'à 300°, il se convertit en deux acides pyrogénés, l'acide *pyruvique* et l'acide *pyrotartrique :*



$$C^4H^6O^6 = C^3H^4O^3 + CO^2 + H^2O$$

Acide tartrique. Acide pyruvique.

$$2C^4H^6O^6 = C^5H^8O^4 + 3CO^2 + 2H^2O$$

Acide tartrique. Acide pyrotartrique.

On voit que ces acides, engendrés par l'action de la chaleur sur un acide organique complexe, ne diffèrent de celui-ci que par les éléments de l'eau et de l'acide carbonique. Telle est la *loi des acides pyrogénés* établie par Pelouze.

Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique avec de l'eau, à 170°, dans des tubes scellés, il éprouve une modification remarquable : il se transforme en acide paratartrique (page 641) et en un acide tartrique qu'on nomme inactif, parce qu'il est sans action sur la lumière polarisée, et qu'il ne peut pas être dédoublé, comme l'acide paratartrique, en acide droit et en acide gauche. (Jungfleisch.)

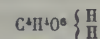
Action de l'acide azotique sur l'acide tartrique. — L'acide azotique très concentré convertit l'acide tartrique en acide *nitrotartrique*, $C^4H^4(AzO^2)^2O^6$ (Dessaignes). Ce corps peut être obtenu en cristaux ; mais il est peu stable. Sa solution aqueuse se décompose entre 40° et 50°, avec une vive effervescence de gaz carbonique et avec formation d'acide oxalique. Lorsque la décomposition

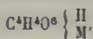
a lieu au-dessous de 36°, il se forme un acide particulier, cristallisable, que M. Dessaignes a nommé *tartronique*. C'est l'*acide oxymalonique*. Sa composition est représentée par la formule $C^3H^4O^5 =$

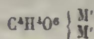
$$CH.OH\begin{matrix}\diagup CO^2H \\ \diagdown CO^2H\end{matrix}$$

TARTRATES.

L'acide tartrique est bibasique; il renferme 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. On connaît des tartrates neutres et des tartrates acides :

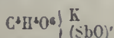

Acide tartrique.

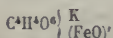

Tartrates acides

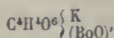

Tartrates neutres.

On nomme *émétiques* des tartrates neutres dans lesquels 1 atome de métal est remplacé par un groupe oxygéné univalent, tels que l'antimonyle (SbO)′, le ferryle (FeO)′, le boryle (BoO)′ :


Tartrate monopotassique.


Tartrate stibico-potassique (émétique).


Tartrate ferrico-potassique.

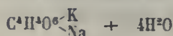

Tartrate borico-potassique.

Tartrate acide de potassium ou crème de tartre, $C^4H^4O^6.KH$. — On prépare ce sel avec le tartre brut des tonneaux, en soumettant ce produit à plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Il cristallise en prismes orthorhombiques, très-peu solubles dans l'eau.

Expérience. — J'ajoute une solution concentrée d'acide tartrique à une solution saturée de chlorure de potassium : il se forme par l'agitation un précipité de tartrate monopotassique.

Tartrate neutre de potassium. $C^4H^4O^6K^2$. — On prépare ce sel en neutralisant par le carbonate de potassium une solution bouillante de crème de tartre. La solution évaporée et refroidie laisse déposer des prismes clinorhombiques, très-solubles dans l'eau.

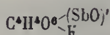
Tartrate double de potassium et de sodium.



Ce sel, qui a joui d'une grande vogue en médecine, a été découvert, en 1672, par Seignette, pharmacien de la Rochelle. De là le nom de *sel de Seignette*. Pour le préparer, on neutralise une solu-

tion bouillante de crème de tartre par le carbonate de sodium, et l'on évapore. Par le refroidissement, le tartrate double se dépose en beaux et volumineux cristaux, qui sont des prismes orthorhombiques à huit pans.

TARTRATE DOUBLE D'ANTIMONYLE ET DE POTASSIUM OU ÉMÉTIQUE.



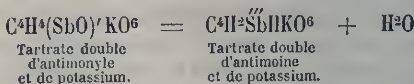
$$C^4H^4O^6 \Big< \begin{matrix} (SbO)' \\ K \end{matrix}$$

On prépare ce sel en faisant bouillir de la crème de tartre avec de l'eau et de l'oxyde d'antimoine, qui se dissout abondamment dans la liqueur. Celle-ci laisse déposer, après filtration et refroidissement, des cristaux qu'on purifie par une seconde cristallisation.

L'émétique cristallise en octaèdres à base rhombe. Ces cristaux, qui renferment une molécule d'eau pour 2 molécules de sel, s'effleurissent à l'air sec.

Leur saveur est styptique et nauséabonde. Ils se dissolvent dans 14,5 parties d'eau froide et dans environ deux fois leur poids d'eau bouillante. Ils sont insolubles dans l'alcool.

Lorsqu'on chauffe l'émétique à 200°, il perd les éléments de l'eau et se convertit en un tartrate double d'antimoine et de potassium, dans lequel l'antimoine trivalent remplace 3 atomes d'hydrogène de l'acide tartrique :



$$C^4H^4(SbO)'KO^6 = C^4H^2\overset{'''}{Sb}HKO^6 + H^2O$$

Chauffé au rouge dans un petit creuset couvert, l'émétique laisse un alliage de potassium et d'antimoine, disséminé dans un excès de charbon. Lorsqu'on expose cette masse à l'air humide, elle prend feu subitement et détone en lançant des étincelles.

Voici les caractères de la solution d'émétique.

L'hydrogène sulfuré y forme un précipité orangé de sulfure d'antimoine.

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique y font naître un précipité blanc d'oxychlorure d'antimoine qui disparait dans un excès d'acide.

La potasse y forme un précipité blanc d'oxyde d'antimoine, qui se dissout dans un excès d'alcali.

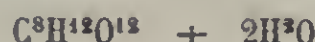
Une lame d'étain plongée dans une solution d'émétique en précipite de l'antimoine sous forme d'un dépôt noir.

L'émétique est un médicament très-employé. A haute dose, c'est un poison redoutable.

Tartrate ferrico-potassique. — Ce sel se prépare en dissolvant l'hydrate ferrique dans la crème de tartre et évaporant la solution. Il se présente sous forme d'écailles brunes, amorphes, très solubles dans l'eau. Il forme la base d'une préparation pharmaceutique très usitée, connue sous le nom de *boules de Nancy*.

Tartrate borico-potassique. — Il se forme lorsqu'on dissout l'acide borique dans une solution bouillante de crème de tartre. C'est un sel amorphe, très-soluble dans l'eau.

ACIDE PARATARTRIQUE.



$C^8H^{12}O^{12} + 2H^2O$

Cet acide, qui est isomérique avec l'acide tartrique, existe dans certains tartres. Il a été découvert, en 1822, par M. Kestner et étudié par Berzelius et par M. Pasteur.

Il cristallise en prismes dissymétriques transparents, qui s'effleurissent à l'air, en perdant leur eau de cristallisation. Il se dissout dans 5,7 parties d'eau à 15°. La solution ne dévie point le plan de polarisation. M. Pasteur est parvenu à le dédoubler en deux autres acides, qui sont doués l'un et l'autre du pouvoir rotatoire, mais qui l'exercent en sens inverse. L'un, qui dévie le plan de polarisation à droite, est l'acide *tartrique droit* ou acide tartrique ordinaire. L'autre, qui dévie le plan de polarisation à gauche, est l'acide *tartrique gauche*. Ces deux acides, qui sont isomériques l'un avec l'autre, reproduisent l'acide paratartrique lorsqu'on les mélange en quantités équivalentes. Chose remarquable, ce mélange de leurs solutions donne lieu à un dégagement de chaleur. (Pasteur.)

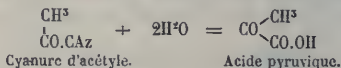
La solution d'acide paratartrique précipite les solutions de sulfate, d'azotate et de chlorure de calcium, caractère que ne présente point l'acide tartrique.

Indépendamment des acides tartrique droit, tartrique gauche, paratartrique, il existe un quatrième isomère, qui est l'acide *tartrique inactif*. Celui-ci n'exerce aucune action sur la lumière polarisée et ne peut être dédoublé en deux acides actifs. (Pasteur.)

M. Jungfleisch a montré qu'on peut produire à volonté ces diverses modifications par l'action d'une température de 170° environ sur la solution d'acide tartrique ordinaire (page 638).

ACIDES PYROGÉNÉS DE L'ACIDE TARTRIQUE.

Acide pyruvique, $C^3H^4O^3 = CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2H$. — Cet acide, produit de la distillation sèche des acides glycérique, tartrique, paratartrique, se forme, par synthèse, lorsqu'on fait réagir l'acide chlorhydrique concentré sur le cyanure d'acétyle correspondant au chlorure :

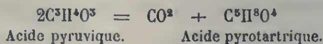


$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.CAz \end{array} + 2H^2O = CO\begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CO.OH \end{array}$$

Cyanure d'acétyle. Acide pyruvique.

Cette réaction fixe sa constitution et montre que l'acide pyruvique renferme un groupe carbonyle CO, comme l'acétone elle-même $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$. On nomme *acides acétoniques* tous les acides qui renferment un tel groupe.

Propriétés. — L'acide pyruvique est un liquide soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur acétique. Il bout de 165° à 170° avec décomposition partielle et formation d'acide carbonique et d'acide pyrotartrique :

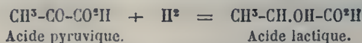


$$2C^3H^4O^3 = CO^2 + C^5H^8O^4$$

Acide pyruvique. Acide pyrotartrique.

Il forme avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisable, réaction qui met en évidence son caractère acétonique.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il se convertit en acide lactique ordinaire :

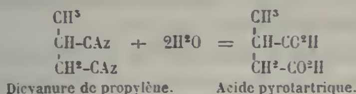


$$CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2H + H^2 = CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CO^2H$$

Acide pyruvique. Acide lactique.

Acide pyrotartrique. — Cet acide, dont le mode de formation a été indiqué plus haut, est un des quatre acides $C^5H^6O^4$ dont la

théorie prévoit l'existence. Il a été obtenu synthétiquement par l'hydratation du dicyanure de propylène (ébullition avec la potasse) :



Ce mode de formation fixe sa constitution.

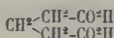
Pour le préparer, on distille rapidement l'acide tartrique mêlé avec de la pierre ponce.

Propriétés. — L'acide pyrotartrique cristallise en petits prismes rhomboïdaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 112°. Chauffé pendant longtemps vers 210°, il se dédouble en acide carbonique et en acide butyrique :



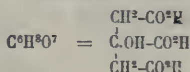
$$C^5H^8O^4 = C^4H^8O^2 + CO^2$$

Le cyanure de propylène normal CAz.CH²-CH²-CH².CAz, qui dérive du chlorure de propylène normal, fournit par hydratation, l'acide pyrotartrique normal :



Cet acide cristallise en grandes tables clinorhombiques, fusibles à 97°, solubles dans 1,2 p. d'eau à 14°. Il distille presque sans altération vers 300°. (Reboul.)

ACIDE CITRIQUE.



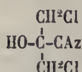
Cet acide, découvert par Scheele en 1784, est assez répandu dans le règne végétal. On le rencontre dans les citrons, les oranges, les limons, les groseilles, les framboises, les cerises, etc.

Préparation. — Pour le préparer, on emploie avec avantage le jus de citron. On l'abandonne à lui-même jusqu'à ce qu'il commence à fermenter, on le filtre ensuite et on le sature à chaud par la craie. Après avoir lavé à l'eau bouillante le précipité de citrate calcique, on le décompose par un léger excès d'acide sulfurique

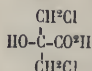
étendu. La liqueur séparée du sulfate de calcium donne, après concentration, des cristaux d'acide citrique.

Synthèse. — MM. Grimaux et Adam ont fait la synthèse de l'acide citrique à l'aide de la méthode suivante :

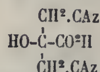
Il existe une acétone bichlorée $CH^2Cl\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$, qui est un produit de déshydrogénation de l'α-dichlorhydrine $CH^2Cl\text{-}CH.OH\text{-}CH^2Cl$ (page 608). Cette acétone symétrique peut fixer de l'acide cyanhydrique, comme tous ses congénères (page 575), de façon à constituer le dérivé cyanhydrique



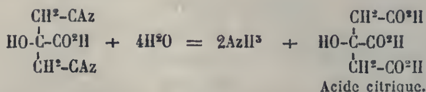
qui s'hydrate facilement sous l'influence des acides ou des alcalis, de façon à se convertir en un dérivé carboxylé



Ce dernier, chauffé avec du cyanure de potassium, en solution alcoolique, se convertit en un dicyanure,

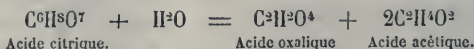


lequel, en s'hydratant sous l'influence de l'acide chlorhydrique, donne de l'acide citrique :



Propriétés. — L'acide citrique forme de gros cristaux dérivés d'un prisme orthorhombique. Il se dissout dans les 3/4 de son poid d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante.

La potasse fondante le convertit en acides oxalique et acétique :



La solution d'acide citrique présente une forte réaction acide et

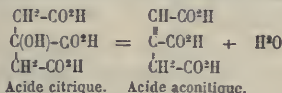
une saveur acide franche. Elle ne précipite pas l'eau de chaux à froid, mais la liqueur se trouble par l'ébullition.

L'acide citrique est un acide tribasique.

On emploie en médecine le citrate de magnésium, qui est soluble. C'est un purgatif dont la saveur est sucrée. On emploie aussi le citrate ferrique.

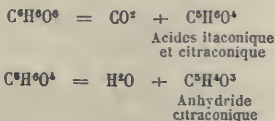
ACIDES PYROGÉNÉS DE L'ACIDE CITRIQUE.

Acide aconitique, $C^6H^6O^6$. — Lorsqu'on chauffe l'acide citrique, il fond ; à 176° il dégage de l'eau et se convertit en acide aconitique :

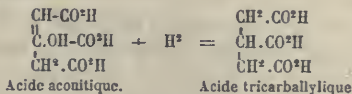


Acide citrique. Acide aconitique.

L'acide aconitique a été retiré d'abord de l'aconit (*Aconitum Napellus*). On le rencontre aussi dans la prêle (*Equisetum fluviatile*) et dans la canne à sucre. Il cristallise en petites paillettes solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 140°, et lorsqu'on le chauffe davantage, il perd de l'acide carbonique et se convertit en acide itaconique et en anhydrique citraconique :



L'acide aconitique, acide non saturé, traité par l'amalgame de sodium et l'eau, fixe deux atomes d'hydrogène et se convertit en acide *tricarballylique :*



Acide aconitique. Acide tricarballylique

Ce dernier acide a été ainsi nommé parce qu'on l'a obtenu d'abord par hydratation du tricyanure d'allyle $C^3H^5(CAz)^3$, correspondant au tribromure d'allyle ou tribromhydrine (page 610).

Acides itaconique, citraconique, et mésaconique, $C^5H^6O^4$. — Ces trois acides sont isomériques. Les deux premiers prennent

naissance par l'action de la chaleur sur les acides citrique et aconitique. En perdant de l'eau, ils se convertissent l'un et l'autre en anhydride citraconique ; ce dernier acide se transforme en acide mésaconique lorsqu'on le fait bouillir avec l'acide azotique étendu ou lorsqu'on le chauffe à 100° avec de l'acide chlorhydrique concentré. Les trois acides dont il s'agit ne sont pas saturés et peuvent fixer l'hydrogène naissant pour se convertir en acide pyrotartrique :



$$C^5H^6O^4 + H^2 = C^5H^8O^4$$

L'*acide itaconique* cristallise en octaèdres rhomboïdaux fusibles à 161°, solubles dans 17 parties d'eau à 10°. Distillé, il se convertit en anhydride citraconique.

L'*acide citraconique* cristallise en lames quadrilatères fusibles à 80°. Beaucoup plus soluble dans l'eau que le précédent, il tombe en déliquescence à l'air humide. Son anhydride $C^5H^4O^3$ est un liquide oléagineux bouillant à 213-214°. Au contact de l'eau, il régénère l'acide citraconique.

L'*acide mésaconique* est en prismes brillants, fusibles à 202°, peu solubles dans l'eau froide. A 250° il se dédouble en eau et en anhydride citraconique.

ACIDE URIQUE.



$$C^5H^4Az^4O^3$$

Ce corps se rattache aux acides organiques complexes que nous venons d'étudier. Parmi les nombreux produits qui en dérivent par oxydation, nous signalerons l'acide oxalique $C^2O^2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ et un acide $C^3O^3 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ qu'on a nommé mésoxalique. L'acide urique lui-même paraît se rattacher, d'après M. Baeyer, à un des produits de la transformation de l'acide tartrique, l'acide tartronique (p.639).

L'acide urique a été découvert par Scheele. Ses nombreuses métamorphoses ont été étudiées dans un travail demeuré classique par Liebig et Wœhler, et plus récemment par M. Baeyer et par d'autres chimistes.

Préparation. — On peut retirer l'acide urique des excréments de serpents, du guano ou de certains calculs urinaires qui en sont presque entièrement formés.

On fait bouillir ces matières réduites en poudre fine, avec du carbonate de potassium et de la chaux, et l'on filtre. On mélange la solution colorée d'urate potassique avec une solution de sel ammoniac qui y produit un précipité blanc d'urate d'ammonium. Ce sel, bien lavé, laisse de l'acide urique lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique.

Pour retirer l'acide urique du guano, il convient de faire bouillir ce produit avec une solution de borax dans l'eau (1 partie de borax, 120 p. d'eau). On filtre la solution bouillante et, après refroidissement, on la précipite par l'acide chlorhydrique.

Synthèse. — M. J. Horbaczewski annonce avoir fait la synthèse de l'acide urique en chauffant un mélange d'urée et de glycocolle de 200 à 230° :



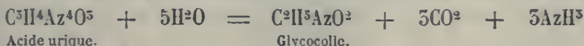
$$\underset{\text{Urée.}}{3CH^4Az^2O} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} = \underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + 3AzH^3 + 2H^2O$$

Propriétés. — L'acide urique pur forme une poudre blanche légère, qui présente sous le microscope un aspect cristallin. Lorsqu'il se sépare lentement de solutions étendues, il est quelquefois en cristaux plus volumineux qui renferment 2 molécules d'eau de cristallisation. Il se dépose souvent de l'urine sous forme de petites tables rhomboïdales, colorées en jaune rougeâtre.

L'acide urique est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il exige pour se dissoudre 15 000 parties d'eau froide et 1800 parties d'eau bouillante. Il se dissout dans les alcalis de manière à former des urates neutres qui renferment 2 atomes de métal alcalin. C'est donc un acide bibasique. Lorsqu'on dirige dans la solution d'un urate neutre un courant de gaz carbonique, il se précipite un urate acide peu soluble.

L'acide chlorhydrique forme, dans la solution concentrée d'un urate, un précipité blanc, épais, gélatineux, d'acide urique.

Lorsqu'on chauffe l'acide urique avec un excès d'acide iodhydrique de 160 à 170°, il absorbe de l'eau et se dédouble en glycocolle, gaz carbonique et ammoniaque (Strecker) :



$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + 5H^2O = \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + 3CO^2 + 3AzH^3$$

Expérience. — J'introduis une petite quantité d'acide urique dans une capsule de porcelaine, j'y ajoute de l'acide azotique et je chauffe

doucement. L'acide urique se dissout avec dégagement de vapeurs rouges, et la solution, évaporée à une douce chaleur, laisse un résidu rouge qui se colore en pourpre par l'action d'une goutte d'ammoniaque.

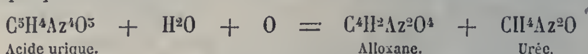
Cette expérience est caractéristique pour l'acide urique et permet de déceler les plus petites traces de cet acide.

Le corps pourpre est la *murexide*.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE URIQUE.

Parmi les produits qui dérivent de l'acide urique, les uns se rattachent à l'acide oxalique ou aux acides qui renferment, comme lui, 2 atomes de carbone; les autres se rattachent à l'acide mésoxalique, qui en renferme trois. Tous ces dérivés offrent des relations simples avec l'urée : ce sont des urées substituées qu'on désigne plus spécialement sous le nom d'*uréides*. Nous décrirons d'abord les dérivés de l'acide mésoxalique qui sont les plus directs.

Alloxane, $C^4H^2Az^2O^4$. — Ce corps est un des produits d'oxydation de l'acide urique par l'acide azotique : il prend naissance en même temps que l'urée :



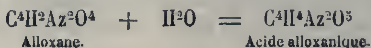
$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + H^2O + O = \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

Pour le préparer, on introduit cet acide, par petites portions, dans de l'acide azotique d'une densité de 1,4 à 1,42, aussi longtemps qu'il s'y dissout avec dégagement de vapeurs rouges. L'alloxane se sépare finalement en une bouillie de cristaux déliés. Au bout de 24 heures, on les fait égoutter et on les dissout dans l'eau à 60° ou 65°. Par le refroidissement l'alloxane se sépare sous forme de volumineux cristaux renfermant 4 molécules d'eau. Ces cristaux s'effleurissent à l'air sec.

Lorsqu'elle se dépose du sein d'une solution chaude, l'alloxane cristallise en octaèdres rhomboïdaux qui ne renferment qu'une seule molécule d'eau.

Elle est très soluble dans l'eau. Sa solution est acide.

Par l'action des alcalis, de l'eau de baryte, par exemple, l'alloxane se convertit en *acide alloxanique* qui résulte de la fixation d'une molécule d'eau sur l'alloxane :



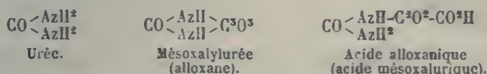
$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + H^2O = \underset{\text{Acide alloxanique.}}{C^4H^4Az^2O^5}$$

Les alloxanates se dédoublent par l'ébullition en mésoxalates et en urée. Ainsi, lorsqu'on ajoute une solution d'acide alloxanique (ou même d'alloxane) à une solution bouillante d'acétate de plomb, il se forme un précipité de mésoxalate de plomb C^3O^5Pb :



$$\underset{\text{Acide alloxanique.}}{C^4H^4Az^2O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide mésoxalique.}}{C^3O^5H^2} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

L'acide mésoxalique, $C^3O^3(OH)^2 = CO.OH\text{-}CO\text{-}CO.OH$ [1], est un acide bibasique. D'après M. Baeyer, son radical diatomique, le mésoxalyle, existe dans l'alloxane elle-même, qui est l'urée mésoxalique, c'est-à-dire de l'urée dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical bivalent $(C^3O^3)''$:



$$\underset{\text{Urée.}}{CO{<}^{AzH^2}_{AzH^2}} \qquad \underset{\text{Mésoxalylurée (alloxane).}}{CO{<}^{AzH}_{AzH}{>}C^3O^3} \qquad \underset{\text{Acide alloxanique (acide mésoxalurique).}}{CO{<}^{AzH\text{-}C^2O^2\text{-}CO^2H}_{AzH^2}}$$

Acide dialurique, $C^4H^4Az^2O^4$. — Ce corps prend naissance par l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré sur une solution chaud d'alloxane ou d'alloxantine :

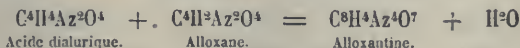


$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + H^2S = \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4} + S$$

Il se forme aussi par l'action de l'amalgame de sodium sur ces solutions.

Il cristallise en longues aiguilles assez solubles dans l'eau. Ce cristaux se colorent en rouge à l'air et se convertissent peu à peu en alloxantine.

Lorsqu'on ajoute une solution d'alloxane à une solution d'acide dialurique, il se forme de l'alloxantine :



$$\underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} = \underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^4Az^4O^7} + H^2O$$

M. Baeyer envisage l'acide dialurique comme la tartronylurée, c'est-à-dire comme de l'urée dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical bivalent CO-CH.OH-CO, de l'acide tar-

1. Quelques chimistes admettent que l'acide mésoxalique renferme, en outre, les éléments d'une molécule d'eau.

tronique $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ (page 639). De fait, il résulte de la fixation de 2 atomes d'hydrogène sur l'un des groupes CO de l'alloxane :

$$CO{<}{AzH^2 \atop AzH^2} \qquad CO{<}{AzH-CO \atop AzH-CO}{>}CO \qquad CO{<}{AzH-CO \atop AzH-CO}{>}CH.OH$$

Urée. — Alloxane. — Acide dialurique (tartronylurée).

Acide barbiturique, $C^4H^4Az^2O^3$. — Cet acide, qui représente la malonylurée, prend naissance par l'action de l'hydrogène naissant sur la dibromalloxane :

$$CO{<}{AzH-CO \atop AzH-CO}{>}CBr^2 + 2H^2 = 2HBr + CO{<}{AzH-CO \atop AzH-CO}{>}CH^2$$

Dibromalloxane. — Acide barbiturique.

Ce corps cristallise en gros prismes, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. Par l'ébullition avec les alcalis il se dédouble en acide malonique et en urée :

$$CO{<}{AzH-CO \atop AzH-CO}{>}CH^2 + 2H^2O = CH^2{<}{CO.OH \atop CO.OH} + CO{<}{AzH^2 \atop AzH^2}$$

Malonylurée. — Acide malonique. — Urée.

L'alloxane, l'acide dialurique et l'acide barbiturique que nous venons de décrire sont des *uréides*, dérivant d'une seule molécule d'urée par la substitution du radical d'un acide bibasique à deux atomes d'hydrogène de l'urée. Les groupes C^3O^3, $C^2O^2{=}CH.OH$, $C^2O^2{=}CH^2$ unis dans les acides oxalique, mésoxalique, tartronique, malonique à deux oxhydryles sont bivalents :

$$\begin{matrix} CO-OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO-OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO-OH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CO-OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO-OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO-OH \end{matrix}$$

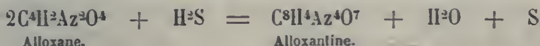
Acide mésoxalique. — Acide tartronique. — Acide malonique.

$$CO{<}{AzH-CO \atop AzH-CO}{>}CO \qquad CO{<}{AzH-CO \atop AzH-CO}{>}CH.OH \qquad CO{<}{AzH-CO \atop AzH-CO}{>}CH^2$$

Mésoxalylurée (alloxane). — Tartronylurée. (acide dialurique.) — Malonylurée (ac. barbiturique.)

Les corps que nous allons décrire maintenant sont des *diuréides*. Ils dérivent de *deux* molécules d'urée dans laquelle 4 atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux radicaux bibasiques renfermant chacun 3 atomes de carbone et se rattachant au mésoxalyle.

Alloxantine, $C^8H^4Az^4O^7$. — Ce corps est un produit de réduction de l'alloxane. Lorsqu'on dirige un courant de gaz hydrogène sulfuré dans une solution froide d'alloxane, il se sépare du soufre et il se forme bientôt un précipité cristallin d'alloxantine :



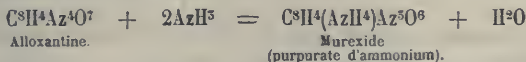
$$\underset{\text{Alloxane.}}{2C^4H^2Az^2O^4} + H^2S = \underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^4Az^4O^7} + H^2O + S$$

L'alloxantine se forme aussi directement, en même temps que l'alloxane, par l'action de l'acide azotique faible sur l'acide urique. Elle cristallise en petits prismes incolores renfermant 3 molécules d'eau de cristalisation. Elle est peu soluble dans l'eau froide.

Par l'action de l'acide azotique elle se convertit en alloxane. Les agents réducteurs la transforment en acide dialurique.

Acide purpurique et murexide. — Scheele avait déjà observé la murexide, que Prout a étudiée et désignée sous le nom de *purpurate d'ammoniaque*. Ce corps est, en effet, le sel ammoniacal d'un acide azoté $C^8H^5Az^5O^6$, auquel il convient de conserver le nom d'acide purpurique. (Beilstein.)

La murexide prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur l'alloxantine sèche chauffée à 100°, ou encore lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque à une solution chaude d'alloxantine ou d'alloxane :



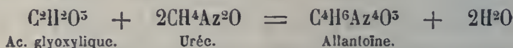
$$\underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^4Az^4O^7} + 2AzH^3 = \underset{\text{Murexide (purpurate d'ammonium).}}{C^8H^4(AzH^4)Az^5O^6} + H^2O$$

La murexide cristallise en prismes quadrangulaires ou en tables vertes par réflexion, rouges par transmission. Ces cristaux, qui renferment une molécule d'eau, présentent les reflets métalliques magnifiques que montrent les ailes des cantharides. Ils se dissolvent dans l'eau avec une riche couleur pourpre.

Allantoïne. $C^4H^6Az^4O^3$. — Ce corps a été découvert, en 1800, par Vauquelin et Buniva, dans le liquide allantoïque de la vache, c'est-à-dire dans l'urine du fœtus. Il se rencontre aussi dans l'urine des

jeunes veaux. Liebig et Wœhler l'ont obtenu en 1836 en oxydant l'acide urique par le bioxyde de plomb. Gorup-Besanez en a observé la formation dans l'action de l'ozone sur l'acide urique.

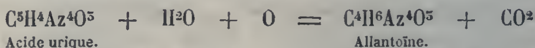
M. Grimaux a fait récemment la synthèse de l'allantoïne en chauffant pendant huit à dix heures 1 partie d'acide glyoxylique avec deux parties d'urée :



$$\underset{\text{Ac. glyoxylique.}}{C^2H^2O^3} + \underset{\text{Urée.}}{2CH^4Az^2O} = \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + 2H^2O$$

D'après cette synthèse remarquable, l'allantoïne apparaît comme dérivée de deux molécules d'urée : c'est la diuréide de l'acide glyoxylique.

Pour préparer l'allantoïne, on fait bouillir l'acide urique avec de l'eau et l'on ajoute du peroxyde de plomb, par petites portions, aussi longtemps que cet oxyde se transforme en une poudre blanche qui est du carbonate de plomb. La liqueur filtrée et débarrassée de plomb par l'hydrogène sulfuré, donne des cristaux d'allantoïne par l'évaporation :

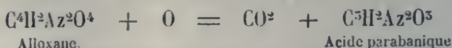


$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + H^2O + O = \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + CO^2$$

L'allantoïne cristallise en prismes incolores et brillants. Elle se dissout dans 60 parties d'eau bouillante et dans 160 parties d'eau froide. Elle se dissout aussi dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther. Elle forme des combinaisons cristallisables avec quelques oxydes métalliques.

Les composés suivants sont les uréides des acides oxalique et glycolique.

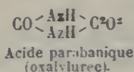
Acide parabanique, $C^3H^2Az^2O^3$. — Ce corps se forme par l'action d'un excès d'acide azotique sur l'alloxane, qui perd dans cette oxydation les éléments du gaz carbonique :



$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + O = CO^2 + \underset{\text{Acide parabanique}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

L'acide parabanique forme des prismes minces, transparents, très solubles dans l'eau. Par l'ébullition avec des acides il se dédouble en acide oxalique et en urée. M. Baeyer l'envisage comme

l'oxalylurée, c'est-à-dire comme de l'urée dans laquelle 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le radical oxalyle C^2O^2 :

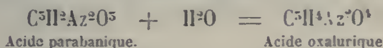


$$CO \begin{matrix} \diagup AzH \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} C^2O^2$$

Acide parabanique (oxalylurée).

Lorsqu'on chauffe l'acide parabanique avec de l'ammoniaque, il se forme de l'*oxalurate d'ammoniaque*, qui se sépare en aiguilles fines.

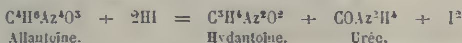
L'acide parabanique se convertit, dans ces conditions, en acide oxalurique, en absorbant les éléments de l'eau :



$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3} + H^2O = \underset{\text{Acide oxalurique}}{C^3H^4Az^2O^4}$$

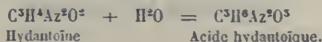
On voit que l'acide oxalurique est à l'acide parabanique ce que l'acide alloxanique est à l'alloxane.

Hydantoïne ou glycolylurée.— Ce corps présente avec l'acide parabanique les mêmes relations que l'acide glycolique avec l'acide oxalique. C'est la glycolylurée, $C^3H^4Az^2O^2 = CO \begin{matrix} \diagup AzH-CH^2 \\ \diagdown AzH-CO \end{matrix}$. Il se forme par l'action iodhydrique sur l'allantoïne :



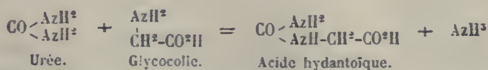
$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + 2HI = \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4Az^2O^2} + \underset{\text{Urée.}}{COAz^2H^4} + I^2$$

L'hydantoïne cristallise en aiguilles fusibles à 206°, très solubles dans l'eau chaude. La solution est neutre. Chauffée avec de l'eau de baryte, l'hydantoïne s'hydrate et se convertit en acide hydantoïque :



$$\underset{\text{Hydantoïne}}{C^3H^4Az^2O^2} + H^2O = \underset{\text{Acide hydantoïque.}}{C^3H^6Az^2O^3}$$

Acide hydantoïque, $C^3H^6Az^2O^3$. — On obtient ce corps par synthèse, en chauffant l'urée avec du glycocolle : il se dégage de l'ammoniaque :

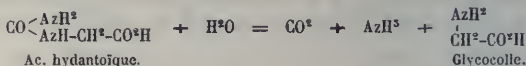


$$\underset{\text{Urée.}}{CO \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}} + \underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{matrix} AzH^2 \\ CH^2-CO^2H \end{matrix}} = \underset{\text{Acide hydantoïque.}}{CO \begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH-CH^2-CO^2H \end{matrix}} + AzH^3$$

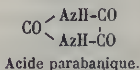
De fait, l'acide hydantoïque résulte de la substitution à un atome

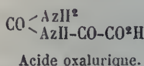
d'hydrogène de l'urée du groupe CH^2-CO^2H, qui est de l'acide acétique (CH^3-CO^2H) moins un atome d'hydrogène : à ce point de vue ce serait l'acide uracétique.

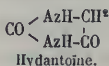
Il cristallise en gros prismes rhomboïdaux, solubles dans l'eau. Il est monobasique. Chauffé avec l'acide iodhydrique, il se convertit en glycocolle :

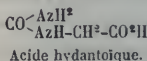


L'hydantoïne et l'acide hydantoïque présentent des relations évidentes avec les acides parabanique et oxalurique





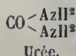


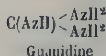


Nous ne poursuivrons pas plus loin l'étude des nombreuses métamorphoses de l'acide urique. Cette étude a jeté le plus grand jour sur la constitution de cet acide, sans qu'on puisse dire néanmoins qu'elle en ait fixé la constitution définitivement. Celle-ci découlera sans doute de la synthèse qui a été indiquée par M. Horbaczewski (page 647), mais qui demande à être confirmée par de nouvelles expériences.

DÉRIVÉS DE LA GUANIDINE.

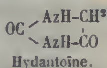
Il existe une relation intéressante entre l'urée et la guanidine De fait, cette dernière n'est autre chose que l'urée dans laquelle l'oxygène est remplacé par le groupe imidogène AzH :

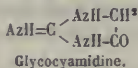




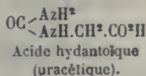
Cette analogie se manifeste par l'existence de dérivés guanidiques analogues aux uréides que nous venons de décrire.

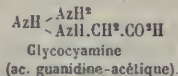
Ainsi, à l'hydantoïne ou glycolurée correspond une glycolyl-guanidine qui a reçu le nom de glycocyamidine :


Hydantoïne.

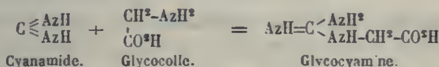

Glycocyamidine.

A l'acide hydantoïque ou uracétique correspond un acide guanidine-acétique qui est la glycocyamine.


Acide hydantoïque (uracétique).


Glycocyamine (ac. guanidine-acétique).

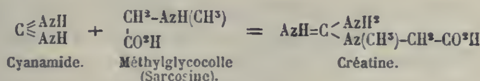
La glycocyamine se forme lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de glycocolle et de cyanamide :


Cyanamide. Glycocolle. Glycocyamine.

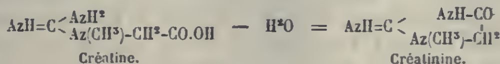
Nous ne pouvons que mentionner ici ces dérivés de la guanidine, mais nous décrirons leurs homologues la créatine et la créatinine, qui sont des corps importants connus depuis longtemps.

CRÉATINE ET CRÉATININE.

La créatine résulte de la fixation directe de la cyanamide sur le méthylglycocolle ou sarcosine (page 625) en vertu d'une réaction découverte par M. Volhard et tout à fait analogue à celle qui donne naissance à la glycocyamine :


Cyanamide. Méthylglycocolle (Sarcosine). Créatine.

La créatinine ou méthylglycocyamidine résulte de la déshydratation de la créatine :

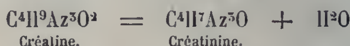

Créatine. Créatinine.

Créatine, $C^4H^9Az^3O^2 + H^2O$. — Ce corps a été découvert par M. Chevreul dans le bouillon. Il existe tout formé dans les muscles et passe dans l'extrait de viande. Pour le préparer on traite la

solution de cet extrait par le sous-acétate de plomb, on filtre, on débarrasse la liqueur de l'excès de plomb, par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore à une douce chaleur jusqu'à cristallisation. On sépare les cristaux de l'eau mère, on ajoute à celle-ci de l'alcool, qui détermine la précipitation d'une nouvelle quantité de créatine. (Neubauer.)

La créatine cristallise en prismes clinorhombiques, incolores, brillants, qui renferment une molécule d'eau. A 100° ils la perdent et deviennent opaques.

Sous l'influence des acides ou par une longue ébullition avec de l'eau, la créatine se convertit en *créatinine* :



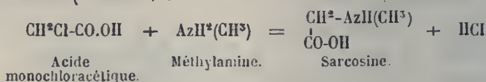
$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} = \underset{\text{Créatinine.}}{C^4H^7Az^3O} + H^2O$$

Lorsqu'on fait bouillir la créatine avec de l'eau de baryte, elle se convertit en *sarcosine* en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque et qu'il se sépare du carbonate de baryum. On admet que le gaz carbonique et l'ammoniaque se produisent, dans cette circonstance, aux dépens de l'urée, formée directement par le dédoublement de la créatine :



$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + H^2O = \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

Sarcosine. — La sarcosine est le méthylglycocolle. Elle est isomérique avec la lactamide et l'alanine (page 626). On l'a obtenue artificiellement en traitant l'acide monochloracétique par la méthylamine (Volhard) :



$$\underset{\text{Acide monochloracétique.}}{CH^2Cl\text{-}CO.OH} + \underset{\text{Méthylamine.}}{AzH^2(CH^3)} = \underset{\text{Sarcosine.}}{\begin{matrix} CH^2\text{-}AzH(CH^3) \\ | \\ CO\text{-}OH \end{matrix}} + HCl$$

La sarcosine cristallise en prismes orthorhombiques fusibles vers 100°, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Créatinine, $C^4H^7Az^3O$. — Ce corps existe dans le tissu musculaire indépendamment de la créatine. On peut le précipiter des eaux mères d'où celle-ci s'est déposée, en y ajoutant une solution alcoolique de chlorure de zinc, avec lequel la créatinine forme une combinaison cristalline.

La créatinine est en prismes clinorhombiques. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool que la créatine. Elle est douée de

propriétés basiques et forme avec l'acide chlorhydrique un composé cristallisable.

La créatine et la créatinine ont été rencontrées non seulement dans les muscles, mais encore, en petite quantité, dans le cerveau, dans le sang, dans l'urine.

ALCOOLS D'ATOMICITÉ SUPÉRIEURE

On connait avec certitude un alcool tétratomique. C'est l'érythrite, dont M. de Luynes a reconnu la véritable nature (page 467).

La glucose, que M. Berthelot a envisagée comme un alcool hexatomique, parait remplir une fonction mixte : elle est à la fois aldéhyde et alcool pentatomique (page 663).

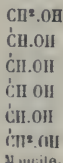
La substance la mieux caractérisée comme alcool hexatomique (p. 467) est la mannite, matière sucrée cristallisable, qu'on a retirée de la manne. La glucose se rattache à la mannite, dont elle ne diffère que par 2 atomes d'hydrogène en moins. La constitution de la mannite peut être exprimée par la formule suivante :



$$C^6H^{14}O^6 = \overset{VI}{C^6H^8}(OH)^6.$$

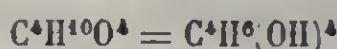
Il résulte des expériences de M. Linnemann que diverses matières sucrées, possédant la composition $C^6H^{12}O^6$, fixent directement H^2, sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, et se convertissent en mannite. Ce dernier corps est caractérisé comme alcool hexatomique par la propriété qu'il possède de former des combinaisons neutres avec 6 molécules d'un acide monobasique, tel que l'acide acétique. En d'autres termes, la mannite renferme 6 groupes oxhydryle, dont les atomes d'hydrogène sont capables d'être remplacés par 6 radicaux d'acide monobasique.

On peut exprimer sa constitution en admettant qu'elle renferme deux groupes d'alcool primaire CH^2-OH, unis à quatre groupes d'alcool secondaire CH.OH :



Mannite.

ÉRYTHRITE.


$$C^4H^{10}O^4 = C^4H^6(OH)^4$$

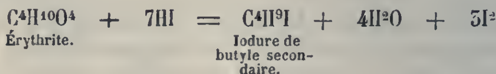
Ce beau corps a été découvert en 1849 par M. Stenhouse, qui l'a signalé parmi les produits de dédoublement de l'acide érythrique ou érythrine, que l'on rencontre dans certains lichens. En 1852, M. Lamy a retiré d'une algue, le *Protococcus vulgaris*, une substance qu'il a d'abord nommée phycite et dont il a reconnu l'identité avec l'érythrite.

Préparation. — Pour préparer l'érythrite, M. de Luynes retire d'abord l'érythrine d'un lichen, le *Rocella Montagnei*, et la décompose, encore humide, par la chaux éteinte, en vase clos à la température de 150°. Dans ces conditions, l'érythrine se dédouble en acide carbonique qui reste uni à la chaux, en orcine et en érythrite qu'on sépare par cristallisation, l'orcine se déposant la première. On purifie l'érythrite en l'épuisant par l'éther, qui lui enlève un reste d'orcine.

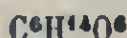
Propriétés. — L'érythrite cristallise en prismes droits à base carrée. Ces cristaux sont durs, faiblement sucrés, très-solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu bouillant, insolubles dans l'éther. Ils fondent à 150°.

L'érythrite peut s'unir aux acides pour former des corps neutres analogues aux éthers (Berthelot).

Lorsqu'on la chauffe avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, elle se réduit en iodure de butyle secondaire (page 533) (De Luynes) :


$$\underset{\text{Érythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + 7HI = \underset{\text{Iodure de butyle secondaire.}}{C^4H^9I} + 4H^2O + 3I^2$$

MANNITE.

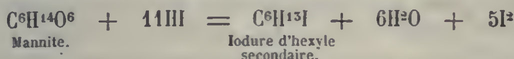

$$C^6H^{14}O^6$$

Ce corps, découvert par Prout en 1806, se rencontre dans un grand nombre de végétaux. Il constitue la partie la plus abondante de la manne, substance qui découle, par incision ou naturellement, de plusieurs espèces de frênes. Pour le préparer, on dissout la manne dans l'eau distillée, dans laquelle on a battu préalable-

ment un blanc d'œuf. On fait bouillir pendant quelques minutes, puis on passe à travers une chausse de laine et on laisse refroidir. La liqueur se prend en une masse de cristaux, qu'on purifie par une nouvelle dissolution dans l'eau, avec addition de charbon animal.

La mannite forme de gros prismes orthorhombiques. Elle possède une saveur légèrement sucrée. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

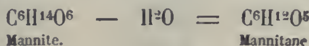
Lorsqu'on la chauffe avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, elle subit une réduction très-remarquable, en se transformant en un iodure d'hexyle secondaire :



$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + 11HI = \underset{\text{Iodure d'hexyle secondaire.}}{C^6H^{13}I} + 6H^2O + 5I^2$$

M. Berthelot a décrit une *mannite hexastéarique*, qui renferme $C^6H^8(C^{18}H^{35}O^2)^6$.

Mais par l'action d'un grand nombre d'acides sur la mannite, on obtient des combinaisons qui ne sont pas, à proprement parler, des éthers de la mannite, mais bien ceux d'un anhydride de ce corps, auquel M. Berthelot a donné le nom de *mannitane* :



$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} - H^2O = \underset{\text{Mannitane}}{C^6H^{12}O^5}$$

La mannitane est isomérique avec deux matières sucrées, savoir : la *quercite*, ou *sucre de glands*, qui a été découverte par Braconnot dans les glands, et la *pinite*, que M. Berthelot a extraite de la résine du pin de Californie.

La *dulcite*, $C^6H^{14}O^6$, qui a été retirée de la manne de Madagascar, existe dans un certain nombre de végétaux tels que le *Melampyrum nemorosum*, la *Scrophularia nodosa*, le *Rinanthus Crista Galli*, l'*Evonymus europœus*. Elle forme de gros cristaux clinorhombiques. Elle est moins soluble dans l'eau que la mannite et peu soluble dans l'alcool. Elle fond à 188°,3. Elle se dissout dans les hydracides avec dégagement de chaleur. Comme son isomère, la mannite, elle se réduit par l'action de l'acide iodhydrique en un iodure d'hexyle secondaire (G. Bouchardat).

La *sorbite*, $C^6H^{14}O^6$, que M. J. Boussingault a extraite récemment du jus de sorbier fermenté, est un autre isomère de la mannite.

MATIÈRES SUCRÉES ET AMYLACÉES

Parmi les substances les plus répandues dans le règne végétal, il faut compter les différentes espèces de sucres, l'amidon, les gommes, la matière des jeunes cellules végétales ou cellulose.

Ces composés renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, dans des proportions telles que l'oxygène suffit exactement pour former de l'eau avec l'hydrogène. De là le nom d'*hydrates de carbone*, qu'on a quelquefois donné à cette classe de corps.

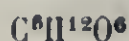
Ils renferment les uns 6, les autres 12 atomes de carbone, et l'on peut les rapporter à 3 types différents, qui sont la glucose, la saccharose ou sucre de canne et l'amidon :

1er TYPE.	2e TYPE.	3e TYPE.
$C^6H^{12}O^6$	$C^{12}H^{22}O^{11}$	$nC^6H^{10}O^5$
Glucose	Saccharose	Amidon
Lévulose	Lactose	Dextrine
Galactose	Maltose	Inuline
Arabinose	Mélitose	Glycogène
Inosite	Melézitose	Gommes
Dambose	Mycose	Cellulose.

Tous ces corps exercent le pouvoir rotatoire, soit à droite, soit à gauche.

Ils peuvent former des combinaisons neutres avec plusieurs molécules d'acide, ce qui les caractérise comme alcools polyatomiques (Berthelot).

GLUCOSE OU DEXTROSE.


$C^6H^{12}O^6$

Ce corps important, qui forme la partie solide et cristallisable du miel, existe dans un grand nombre de fruits desséchés, à la surface desquels il forme des efflorescences blanches bien connues.

On le rencontre aussi dans l'urine des diabétiques.

On peut le former artificiellement en faisant réagir l'acide sul

furique étendu sur l'amidon (Kirchhoff), ou sur la cellulose (Braconnot).

Préparation. — Dans les arts, on prépare la glucose par le procédé suivant :

On introduit dans une grande cuve en bois 6000 litres d'eau et 42 kilogrammes d'acide sulfurique. On fait arriver dans ce liquide des jets de vapeur d'eau surchauffée, et lorsqu'il est en pleine ébullition on y fait couler peu à peu 2000 kilogrammes de fécule délayée dans 2000 litres d'eau tiède. Au bout de 30 à 40 minutes la saccharification est complète. On sature alors l'acide sulfurique au moyen de la craie pulvérisée. On sépare le sulfate de calcium insoluble et, après avoir concentré le liquide dans des chaudières chauffées à la vapeur, jusqu'à ce qu'il marque 40 ou 41° Baumé, on l'abandonne à la cristallisation. Il se prend en une masse d'un blanc jaunâtre, opaque, qui est la glucose.

On a remplacé l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, qui colore moins la liqueur. La petite quantité de chlorure de calcium formée n'empêche pas la cristallisation de la glucose.

Propriétés. — Ce corps cristallise en petits mamelons blancs, agglomérés en choux-fleurs. Les cristaux renferment 1 molécule d'eau de cristallisation ($C^6H^{12}O^6 + H^2O$). Ils sont inaltérables à l'air. Ils fondent au bain-marie et perdent leur eau à 100°. Anhydre, la glucose fond à 114°.

La glucose se dissout dans un peu plus de son poids d'eau à 17°. Elle est 3 fois moins soluble que le sucre de canne et, pour une égale concentration, elle est trois fois moins sucrée. Elle est beaucoup moins soluble dans l'alcool que dans l'eau.

La solution de glucose dévie à droite le plan de polarisation. La déviation d'une solution récemment préparée diminue de moitié au bout de quelque temps. Elle varie suivant la concentration. Le pouvoir rotatoire spécifique à + 20° pour le rayon jaune est $[\alpha]_D = + 58°,7$ (Tollens).

Chauffée à environ à 170°, la glucose perd de l'eau et se convertit en une masse incolore, à peine sucrée, qui a été désignée sous le nom de *glucosane* et qui renferme $C^6H^{10}O^5$:



$$C^6H^{12}O^6 = C^6H^{10}O^5 + H^2O.$$

La glucose peut former de véritables combinaisons avec les bases.

On connaît un glucosate de calcium, $C^6H^{10}CaO^6 + H^2O$. Il se pré-

cipite lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution d'hydrate de calcium dans la glucose.

Ces combinaisons sont instables.

Expérience. — J'ajoute de la potasse à une solution de glucose et je chauffe. La liqueur jaunit d'abord et prend rapidement une teinte brune foncée. On observe la même coloration lorsqu'on chauffe la solution de glucose avec les hydrates de baryum ou de calcium.

D'après M. Peligot, il se forme, dans ces circonstances, deux acides qu'il a nommés *glucique* et *mélassique*. Le sucre ordinaire ne présente pas cette réaction : de là un moyen de le distinguer de la glucose.

Indépendamment de ces produits, l'action de la chaux sur la glucose donne naissance à une belle matière cristallisable dans le système du prisme orthorhombique, et que M. Peligot a nommée *saccharine*. Elle est dextrogyre; son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = +93°,5$. D'après M. Scheibler, ce corps renferme $C^6H^{10}O^5$ et serait l'anhydride d'un acide *saccharinique* $C^6H^{12}O^6$.

La glucose exerce une action réductrice sur diverses solutions métalliques.

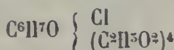
Expérience. — Je verse du sulfate de cuivre dans une solution de glucose concentrée, puis j'y ajoute de la potasse caustique. Il ne se forme point de précipité; mais la liqueur se colore en bleu foncé. En la chauffant, je vois apparaître un précipité jaune d'hydrate cuivreux.

Cette réaction, découverte par Trommer, est très sensible, et peut servir à déceler et même à doser les plus petites quantités de glucose. On emploie pour la recherche et le dosage de ce corps des solutions cupro-alcalines qu'on obtient en dissolvant du tartrate cuivrique dans la potasse (liqueur de Barreswill), ou en ajoutant à une solution de sulfate de cuivre du sel de Seignette (p. 659) et de la soude caustique (liqueur de Fehling).

Lorsqu'on ajoute à une solution de glucose de l'azotate de bismuth et un excès de potasse, et qu'on chauffe, il se forme un précipité noir de bismuth réduit.

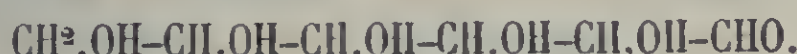
Une solution de glucose additionnée d'une solution de chlorure de sodium, et soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux, combinaison définie des deux corps. Ces cristaux renferment $2[NaCl + 2C^6H^{12}O^6] + 3H^2O$.

La glucose peut former des combinaisons avec les acides comme ait la mannite. Elles représentent de la glucose dans laquelle n certain nombre d'atomes d'hydrogène sont remplacés par des adicaux d'acides. M. Berthelot avait envisagé la glucose comme n alcool hexatomique, renfermant 6 atomes d'oxhydryle. M. Colley dmet que la glucose est un alcool pentatomique. Il a décrit une ombinaison qui résulte de l'action du chlorure d'acétyle sur la lucose et qu'il nomme *acéto-chlorhydrose*. Ce corps renferme :



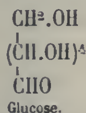
$$C^6H^7O \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ (C^2H^3O^2)^4 \end{array} \right.$$

En raison des propriétés réductrices de la glucose, on est en roit d'admettre que l'atome d'oxygène du radical C^6H^7O fait partie l'un groupe aldéhydique CHO. D'après cela, la glucose serait à la ois aldéhyde et alcool pentatomique, et sa constitution peut être eprésentée par la formule .



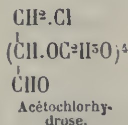
$$CH^2.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CHO.$$

Le fait suivant vient à l'appui de cette manière de voir. Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de glucose, on convertit celle-ci en un véritable acide, l'acide *gluconique*, $C^6H^{12}O^7$, qui ne diffère de la glucose que par un atome d'oxygène en plus. C'est l'acide correspondant à l'aldéhyde gluconique ou glucose. Les formules suivantes expriment les relations qui existent entre les corps que nous venons de mentionner :



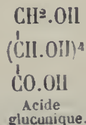
$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ CHO \end{array}$$

Glucose.



$$\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ (CH.OC^2H^3O)^4 \\ | \\ CHO \end{array}$$

Acétochlorhydrose.



$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide gluconique.

SUCRE DE FRUITS OU LÉVULOSE.



$$C^6H^{12}O^6$$

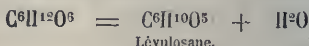
Un grand nombre de fruits renferment, indépendamment de la glucose qui vient effleurir à leur surface après la dessiccation, un autre sucre qui dévie fortement à gauche le plan de polarisation. C'est la lévulose.

La lévulose existe dans le sucre interverti (voyez page 669). D fait, un grand nombre de fruits sucrés, tels que les raisins, les ce rises, les figues, les groseilles à maquereau, etc., renferment d sucre interverti.

On peut extraire la lévulose du sucre interverti (mélange à pro portions égales de glucose et de lévulose). Pour cela, M. Dubrunfau mélange intimement 10 grammes de sucre interverti avec 6 gram mes de chaux éteinte et 100 grammes d'eau. La masse, d'abor liquide, devient pâteuse par l'agitation : elle renferme du glucosat de chaux liquide et du lévulosate solide. On l'exprime fortemen dans une toile, et l'on décompose par l'acide oxalique la combinai-son de lévulose et de chaux. La lévulose reste en solution et form après l'évaporation un sirop plus sucré que le sirop de glucose

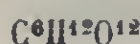
On peut obtenir plus facilement la lévulose en saccharifiant l'inu line (page 679) par les acides étendus. Pure, elle est cristallisable soit qu'elle provienne de l'inuline, soit qu'on l'ait retirée du sucr interverti (Jungfleisch et Lefranc). Son pouvoir rotatoire lévogyr est $[\alpha]_j = -104°$ à 14°. Il varie avec la température ; à 90° i diminue de moitié.

La lévulose est directement fermentescible. Chauffée à 170°, ell donne la lévulosane en perdant les éléments de l'eau :



$$C^6H^{12}O^6 = \underset{\text{Lévulosane.}}{C^6H^{10}O^5} + H^2O$$

GALACTOSE.



$C^6H^{12}O^{12}$

On nomme ainsi un des produits de la transformation du sucre de lait par l'action des acides étendus (page 670) et de certains ferments.

La galactose cristallise en mamelons formés par l'agglomération de petites aiguilles. Elle est moins soluble dans l'eau que la glu-cose et dévie le plan de polarisation à droite. Elle est fermentes-cible. Elle réduit facilement la liqueur cupro-potassique. L'hydro-gène naissant la convertit en dulcite. Oxydée par l'acide nitrique, elle fournit de l'acide mucique.

ARABINOSE.



$C^6H^{12}O^{12}$

Ce corps est le sucre de gomme. Il prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'arabine ou gomme arabique avec de l'acide nitrique étendu. Il cristallise en prismes rhomboïdaux brillants, fusibles à 160°. Sa solution aqueuse présente une saveur sucrée et exerce le pouvoir rotatoire à droite. Elle réduit la liqueur cupro-potassique, mais n'est pas susceptible de fermenter.

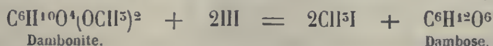
Parmi les autres matières sucrées nous mentionnerons :

1° La *sorbine*, $C^6H^{12}O^6$, substance cristallisable en gros octaèdres rhomboïdaux transparents, que M. Pelouze a retirée des fruits du sorbier.

2° L'*inosite*, $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$, matière sucrée que M. Scherer a retirée en 1850 des muscles, et qu'on a rencontrée depuis dans les poumons, les reins, la rate, le foie (Cloëtta). Chose curieuse, l'inosite est identique avec la *phaséomannite* que M. Vohl avait retirée des haricots verts (*Phaseolus vulgaris*).

L'inosite se présente sous forme de grandes tables rhomboïdales ou de prismes incolores, transparents, doués d'une saveur sucrée. Ces cristaux s'effleurissent dans un air sec. Ils sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. La solution aqueuse est optiquement inactive. L'inosite fond à 210°. Elle ne se convertit pas en glucose par l'action des acides étendus ; elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique et ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière.

La *dambose*, $C^6H^{12}O^6$. Ce corps existe à l'état d'éther diméthylique dans la *dambonite*, que M. A. Girard a retirée d'un caoutchouc africain, en épuisant ce dernier par l'alcool bouillant. Lorsqu'on chauffe la dambonite avec de l'acide iodhydrique concentré, il se forme de l'iodure de méthyle et de la dambose :



$$\underset{\text{Dambonite.}}{C^6H^{10}O^4(OCH^3)^2} + 2HI = 2CH^3I + \underset{\text{Dambose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Cette dernière est très-soluble dans l'eau et cristallisable. Elle fond à 190° et se sublime vers 220°, propriété qui la distingue de toutes les matières sucrées.

SUCRE ORDINAIRE OU SACCHAROSE.


$C^{12}H^{22}O^{11}$

Extraction. — Le sucre, qui est très-répandu dans le règn végétal, s'extrait principalement de la canne à sucre et de la bet terave. La canne fraîche renferme environ 18 pour 100 de so poids de sucre. La betterave n'en renferme qu'environ 10 pou 100 (Peligot).

Certains fruits sucrés renferment du sucre de canne indépendamment du sucre interverti. Tels sont, d'après M. Buignet, le abricots, les pêches, les ananas, les citrons, les prunes, les framboises.

Nous devons nous borner ici à une indication sommaire de procédés qui servent à l'extraction du sucre de betterave.

Après avoir lavé ces racines, on les réduit en pulpe, au moye d'une râpe ou cylindre dévorateur, armé de dents et animé d'u mouvement de rotation très-rapide. On introduit ensuite la pulp dans des sacs de laine qu'on soumet à une très forte compressio au moyen d'une presse hydraulique. Le jus de betterave est immédiatement transvasé dans de grandes chaudières, à double fond chauffées à la vapeur, puis additionné d'un lait de chaux.

Cette opération, qui porte le nom de *défécation*, a pour but, non-seulement de séparer certains principes formant avec la chau des combinaisons insolubles, mais aussi d'empêcher l'altératio des jus sous l'influence de leur acidité. Comme le sucre lui-mêm dissout une grande quantité de chaux, il faut l'en débarrasser. On y arrive en dirigeant dans la solution un courant d'acide carbonique qui décompose le sucrate de chaux. Un autre procédé d déchaulage, préconisé récemment, repose sur l'emploi du phosphate ammonique. Il se forme du phosphate calcique insoluble, e l'ammoniaque se dégage en raison de la température à laquell s'accomplit l'opération. Ce procédé permet d'arriver à une neutralisation plus parfaite.

Après avoir chauffé le liquide vers 90°, on le filtre à travers un couche de noir animal en grains (charbon d'os grossièrement pulvérisé), puis on le concentre dans des chaudières d'évaporatio chauffées à la vapeur. Quand le sirop marque 25°, on le filtre d nouveau sur le noir animal, et l'on achève la concentration dans

des chaudières chauffées à la vapeur et dans lesquelles on fait le vide pendant l'évaporation. La cuite du sirop s'opère ainsi à une température qui ne dépasse pas 75° à 80°. Ces conditions assurent la beauté du produit et un bon rendement, en empêchant autant que possible la transformation du sucre en sucre incristallisable.

Lorsque le sirop marque 42 ou 43°, on le fait écouler dans un rafraîchissoir, où l'on agite jusqu'à ce qu'il laisse déposer de petits cristaux. On distribue ceux-ci dans les formes, qui sont des cônes de terre cuite percés à leur sommet d'un trou que l'on tient bouché. Ces cônes, renversés sur des pots, sont placés dans une étuve chauffée à 25°, où la cristallisation s'opère. Lorsque le sirop s'est solidifié dans les formes, on débouche les trous de celles-ci, et on laisse écouler dans les pots l'eau mère épaisse et colorée qui constitue la *mélasse*. Les pains égouttés et desséchés sont livrés au raffinage. C'est le sucre *brut* ou *cassonade.*

Depuis quelques années, on emploie pour l'égouttage et le blanchiment des sucres bruts, un appareil qui consiste en une cage cylindrique, à parois métalliques, à laquelle on imprime un mouvement de rotation très rapide autour de son axe. La circonférence est percée de trous à travers lesquels s'échappe la mélasse qui est chassée par le mouvement centrifuge. Cet appareil se nomme *diable* ou *toupie.*

Raffinage des sucres bruts. — Après avoir passé les cassonades au crible, on les dissout dans environ 30 pour 100 de leur poids d'eau. L'opération s'exécute dans une chaudière chauffée à la vapeur. On jette dans la solution chaude 5 pour 100 de noir animal fin, et après avoir brassé, on ajoute $\frac{1}{2}$ pour 100 de sang de bœuf. Celui-ci, en se coagulant au milieu du liquide, enveloppe toutes les particules en suspension et les réunit sous forme d'écumes, qui se séparent facilement. Lorsque le liquide s'est éclairci, on le soutire et on le filtre. On le fait passer ensuite sur du noir animal en grains, qui le décolore entièrement. Pour le concentrer, on le chauffe dans une chaudière où l'on fait le vide et au sortir de laquelle on porte le sirop dans une grande bassine de cuivre à double fond. On l'agite continuellement jusqu'à ce que la cristallisation commence, puis on le coule dans les formes, que l'on place dans des greniers chauffés à 20°. La cristallisation étant achevée, on laisse écouler le sirop demeuré liquide.

L'égouttage terminé, on verse à la surface du sucre, dans chaque

forme ou pot, une bouillie d'argile blanche. L'eau de cette bouillie pénètre lentement dans le pain de sucre, liquéfie le sirop interposé entre les cristaux et l'entraîne à la partie inférieure. Cédant son eau, la bouillie d'argile se contracte, finit par rester sous forme d'un gâteau sec, à la surface du sucre décoloré. On enlève alors l'argile et l'on coule dans le pain blanchi et poreux du sirop de sucre blanc qui remplit les vides, en se solidifiant dans l'étuve.

Cette opération, qui a pour but la décoloration des pains de sucre, porte le nom de *terrage*. On peut d'ailleurs remplacer la bouillie d'argile par du sirop de sucre blanc, opération qu'on nomme *clairçage*.

Le sucre solidifié dans des formes est une masse cristalline, compacte, blanche, à petits grains. On peut obtenir aussi le sucre en cristaux volumineux. Pour cela, on concentre le sirop à 37° Baumé, et on l'expose ensuite pendant quelques jours à la chaleur d'une étuve à 30°, dans des bassines de cuivre à travers lesquelles sont tendus des fils. Le sucre s'y attache en cristaux volumineux connus sous le nom de *sucre candi*.

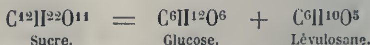
Propriétés du sucre.— Le sucre cristallise en gros prismes clinorhombiques portant des facettes hémiédriques. Ces cristaux sont durs, anhydres, inaltérables à l'air. Densité $= 1,606$.

Le sucre se dissout dans le tiers de son poids d'eau froide. Cette solution est épaisse et connue sous le nom de *sirop simple*. Le sucre ne se dissout ni dans l'éther ni dans l'alcool absolu froid. L'alcool absolu bouillant en dissout un peu plus d'un centième ; l'alcool ordinaire en prend davantage.

La solution aqueuse du sucre dévie le plan de polarisation à droite : $[\alpha]_D = + 64°,1$ à 20°.

Le sucre fond à 160° en un liquide épais, transparent, qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe vitreuse (sucre d'orge).

Lorsqu'on maintient longtemps le sucre à la température de 160° à 161°, il se dédouble en glucose et en lévulosane (Gélis) :



$$\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^6H^{10}O^5}$$

De 190° à 220° le sucre perd de l'eau et se convertit en une matière brune, amorphe, amère, soluble dans l'eau, qu'on désigne sous le nom de *caramel*.

Sucre interverti. — Sous l'influence des acides étendus, le sucre se convertit, lentement à froid, rapidement à l'ébullition, en un mélange, à proportions égales, de deux sucres isomériques, et exerçant le pouvoir rotatoire en sens inverse, savoir : la glucose et la lévulose. On nomme ce mélange *sucre interverti* :



$$\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

La même transformation s'opère par l'action de la matière soluble contenue dans la levure de bière (Berthelot) et aussi, d'après M. Buignet, par l'action de ferments particuliers que renferment la plupart des fruits sucrés. La saccharose ne fermente qu'après avoir éprouvé, de la part du ferment, cette transformation en sucre interverti.

L'acide azotique convertit le sucre en *acide saccharique*, $C^6H^{10}O^8$, et en acide oxalique. Il se forme en même temps de petites quantités d'acides tartrique et paratartrique.

L'acide sulfurique concentré le charbonne.

Le sucre résiste mieux à l'action des alcalis que la glucose. Il forme avec eux et avec les bases en général des combinaisons définies connues sous le nom de sucrates. Lorsqu'on triture avec de l'eau un mélange de sucre et de chaux éteinte, celle-ci se dissout abondamment. La liqueur filtrée, alcaline, se coagule par l'ébullition en laissant déposer du sucrate de chaux, $(C^{12}H^{22}O^{11})^2,3CaO$. L'alcool précipite de la solution la combinaison $C^{12}H^{22}O^{11}.CaO$.

Chauffé avec de l'hydrate de baryte de 150° à 160°, le sucre donne de l'acide lactique. Fondu avec un excès de potasse, il se transforme, avec dégagement d'hydrogène, en carbonate, oxalate, formiate, acétate et propionate de potassium. Distillé avec la chaux vive, le sucre se décompose avec formation d'acide carbonique, d'eau, d'acétone et de *métacétone*, C^5H^6O, liquide d'odeur agréable, insoluble dans l'eau, bouillant à 84°.

Il existe une combinaison de sucre avec le chlorure de sodium. Ce sont des cristaux déliquescents qui renferment $C^{12}H^{22}O^{11},NaCl$.

Éthers de la saccharose. — La saccharose peut s'éthérifier, comme la glucose. Lorsqu'on la chauffe à 160° avec un excès d'anhydride acétique, on obtient la *saccharose octacétique*, $C^{12}H^{14}O^3(O.C^2H^3O)^8$, masse blanche insoluble dans l'eau (Schützenberger). La nitrosaccharose, $C^{12}H^{18}O^7(O.AzO^2)^4$, est l'éther tétrani-

trique de la saccharose. Pour l'obtenir, on introduit peu à peu du sucre en poudre dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentré. L'eau précipite de ce mélange une masse blanche qui détone fortement par le choc.

SUCRE DE LAIT OU LACTOSE.



Ce sucre est dissous dans le lait des mammifères.

On le retire du petit-lait qui reste après la fabrication du fromage. On évapore ce liquide à cristallisation.

Le sucre de lait se présente dans le commerce sous forme de morceaux cylindriques formés par une agglomération de cristaux disposés autour d'un bâtonnet servant d'axe. Ces cristaux sont incolores, durs et craquent sous la dent. Ce sont des prismes orthorhombiques, terminés par des pointements octaédriques. Ils renferment une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 140° environ. Ils se dissolvent dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. La solution dévie le plan de polarisation à droite. Le pouvoir rotatoire des solutions anciennes est $[\alpha]_D = + 59,5°$.

Chauffé avec de l'acide azotique, le sucre de lait se convertit en acides saccharique et mucique. Liebig a signalé l'acide tartrique parmi les produits de cette oxydation. On y a aussi rencontré une petite quantité d'acide paratartrique. (Carlet.) Finalement il se forme de l'acide oxalique.

Soumis à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, le sucre de lait se convertit en glucose et en *galactose*.

Le sucre de lait réduit les solutions cupro-alcalines.

Lorsqu'on abandonne à l'air, à la température de l'été, une solution de lactose, en présence d'un sel alcalin, ou de carbonate de chaux, la lactose ne tarde pas à éprouver la fermentation lactique (p. 675).

MALTOSE.



On nomme ainsi la matière sucrée cristallisable qui se forme, en même temps qu'une certaine quantité de dextrine, par l'action de la

diastase sur l'amidon. Pour la préparer on fait digérer de l'empois d'amidon, à 60°, avec une solution de diastase. On précipite la solution par l'alcool, qui sépare la dextrine, on filtre, on évapore la solution alcoolique en consistance sirupeuse, on ajoute de nouveau de l'alcool, et l'on abandonne la solution alcoolique au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique. La maltose, à laquelle quelques chimistes attribuent la composition $C^{18}H^{34}O^{17}$, résulte de l'hydratation incomplète de l'amidon :



$$\underset{\text{Amidon.}}{4C^6H^{10}O^5} + 2H^2O = \underset{\text{Maltose.}}{C^{18}H^{34}O^{17}} + \underset{\text{Dextrine.}}{C^6H^{10}O^5}$$

La maltose constitue une masse cristalline formée d'aiguilles blanches et dures. Elle perd son eau de cristallisation à 100°. La solution dévie le plan de polarisation à droite : $[\alpha]_D = +149°,5$. Elle réduit la liqueur cupro-potassique. Elle est directement fermentescible. Soumise à l'ébullition avec les acides étendus, la maltose se convertit en glucose.

Parmi les autres sucres appartenant à ce groupe, et qui renferment deux molécules glucosiques moins de l'eau, nous citerons les suivants :

La *mélitose*, $C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$, que M. Berthelot a retirée de la manne d'Australie, exsudation sucrée provenant de divers *Eucalyptus*. Elle cristallise en fines aiguilles possédant une saveur peu sucrée. A 100° elle perd $2H^2O$. Sa solution aqueuse est dextrogyre. Elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

La *mélézitose*, $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, que M. Berthelot a retirée de la manne de Briançon, exsudée par le mélèze (*Pinus Larix*). Elle cristallise en prismes clinorhombiques, avec de l'eau de cristallisation qui se dégage à 108°. Elle est dextrogyre : $[\alpha]_D = +94°$.

La *mycose* ou *tréhalose*, $C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$, retirée par Mitscherlich du seigle ergoté et que M. Berthelot a rencontrée dans une manne de Turquie (*trehala*). Elle cristallise en octaèdres rectangulaires durs, croquant sous la dent, doués d'une saveur sucrée. Elle est fortement dextrogyre : $[\alpha]_D = +199°$. Elle se distingue du sucre de canne par sa solubilité dans l'alcool bouillant.

La *synanthrose*, $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Elle a été retirée des tuber

cules de diverses synanthérées, telles que *Dahlia variabilis*, *Helianthus tuberosus*. Elle forme une masse blanche non cristalline, déliquescente. Elle est inactive. Les acides étendus la convertissent en un mélange de glucose et de lévulose.

FERMENTATIONS.

Expérience. — Qu'on introduise de la levure de bière dans une solution moyennement concentrée de glucose et qu'on expose le liquide à une température de 20 à 30°, bientôt on verra se dégager des bulles d'un gaz incombustible et troublant l'eau de chaux. C'est du gaz carbonique.

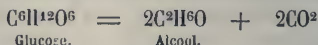
Ce dégagement de gaz ayant cessé, on pourra recueillir une petite quantité d'alcool, en soumettant le liquide à la distillation.

Dans cette expérience, la glucose disparait : elle se dédouble en alcool et gaz carbonique. Ce dédoublement s'effectue par l'action de la levure de bière. C'est une *fermentation*. La matière sucrée est la substance *fermentescible;* la levure est le *ferment*.

Le ferment est une matière organisée qui se développe et pullule, pendant la fermentation, aux dépens de la glucose. Celle-ci, attaquée directement par cet être qui veut vivre à ses dépens, est profondément ébranlée dans sa constitution et éprouve une décomposision complète, dont le gaz carbonique et l'alcool sont les principaux produits. Le rôle du ferment est donc actif. Cagniard-Latour et Schwann l'ont soupçonné. M. Pasteur l'a démontré.

Fermentation alcoolique. — Le dédoublement de la glucose sous l'influence de levure de bière constitue la fermentation alcoolique.

L'équation suivante exprime ce dédoublement :



$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} + 2CO^2$$

Il résulte des expériences de M. Pasteur que 94 parties 100 seulement de la quantité de glucose décomposée éprouvent le dédoublement indiqué dans l'équation précédente. Les 6 pour 100 qui restent sont employés : 1° à la formation de petites quantités d'acides succinique et de glycérine; 2° à l'élaboration de nouveaux globules de levure.

La levure est formée par un amas de cellules ou de corpuscules

ovoïdes de $\frac{1}{100}$ de millimètre de diamètre. Ces globules sont en chapelet (*fig.* 125).

Leur paroi est une membrane élastique. Leur contenu est liquide ou granuleux. Ils renferment de la cellulose, des matières albuminoïdes et des substances minérales.

Lorsqu'on les introduit dans un milieu qui contient les matériaux nécessaires à leur développement, elles se multiplent. M. Pasteur a fait à cet égard des expériences décisives. Il a semé quelques globules de levure de bière dans de l'eau sucrée à laquelle il a ajouté une petite quantité d'un sel ammoniacal et de phosphates. L'eau sucrée a fermenté. Le ferment s'est multiplié par bourgeonnement et les nouvelles cellules ont absorbé l'ammoniaque et les phosphates. Elles ont emprunté au sucre les matières nécessaires pour former la cellulose; à l'ammoniaque, l'azote nécessaire à l'élaboration des matières albuminoïdes. Toutefois ces conditions artificielles ne sont pas celles qui conviennent le mieux à leur développement. Les globules du ferment pullulent, avec une énergie extrême, dans des liquides qui renferment, indépendamment de la levure, à la fois de la glucose et une petite quantité d'une matière albuminoïde toute formée.

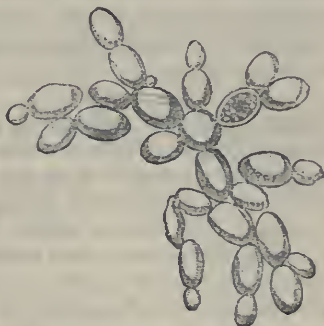


Fig. 125.

Fermentation lactique. — Cette fermentation, dont nous avons indiqué les conditions page 620, s'accomplit sous l'influence d'un ferment particulier de nature végétale. Il est formé de petits globules ou d'articles très-courts isolés ou en amas, et beaucoup plus petits que ceux de la levure de bière. C'est la levure lactique de M. Pasteur. Elle ne manifeste son action sur la glucose ou la lactose qu'au sein d'un milieu neutre ou alcalin. De là la nécessité d'ajouter du bicarbonate de sodium ou de la craie à la liqueur (p. 620). La réaction consiste en un dédoublement de la molécule de glucose :



$$\underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Acide lactique}}{2C^3H^6O^3}$$

Fermentation butyrique. — Elle consiste dans la transformation du lactate calcique en butyrate. Cette transformation s'accomplit avec dégagement d'hydrogène. D'après les recherches de M. Pasteur, l'agent de cette fermentation est un bacille qu'on a nommé *Bacillus butyricus*. Ces microbes vivent et se développent dans des milieux privés d'oxygène. Telle est l'énergie de leurs fonctions respiratoires, que l'oxygène libre les tue, d'après M. Pasteur. Pour respirer, ils ont besoin de décomposer certains corps oxygénés et de s'approprier leur oxygène.

Nous avons déjà traité de la *fermentation acétique* (p. 561). Ajoutons que, sous l'influence d'un ferment particulier, la glucose se convertit en mannite et en une matière gommeuse très-soluble dans l'eau et qui donne à la liqueur fermentée une consistance visqueuse. C'est ce qu'on appelle la *fermentation visqueuse.*

Boissons fermentées. — Pour compléter les indications sommaires que nous venons de donner sur les fermentations, nous devons présenter ici quelques notions sur les boissons fermentées, principalement sur le vin et sur la bière.

Vin. — Tout le monde sait que le vin est le produit de la fermentation du jus ou moût de raisin. Ce moût renferme en solution du sucre interverti, une petite quantité de matières gommeuses, de l'albumine végétale, une trace de matières grasses, des matières colorantes, des acides tartrique et malique libres, différents tartrates, principalement du tartrate acide de potassium ou crème de tartre.

Le vin clarifié qui résulte de la fermentation de ce moût renferme, indépendamment de l'eau, divers produits dont les uns existaient dans ce dernier et dont les autres sont le résultat de la transformation qu'il a subie. Notons parmi les premiers, les sels minéraux et végétaux du moût (en proportion réduite, puisqu'une partie s'est déposée dans la lie), la matière gommeuse, une petite quantité de matière grasse et de matière albuminoïde, les matières colorantes, les acides tartrique et malique libres, le tannin qui provient de la rafle (grappe égrenée), des pellicules et des pépins. Parmi les substances qui résultent de la fermentation nous signalerons.

1° L'alcool qui en est le produit principal : quelques traces d'alcools supérieurs ;

2° Le gaz carbonique : tout le monde sait qu'il existe en abondance dans le vin de Champagne ;

3° De petites quantités d'aldéhyde et d'acide acétique qui sont les produits d'oxydation de l'alcool. L'acide acétique, en réagissant sur l'alcool contenu dans le vin, forme de l'éther acétique ;

4° De la glycérine et de l'acide succinique, en petite quantité (Pasteur) ;

5° Des traces d'éthers composés, qui contribuent au *bouquet* du vin. Indépendamment de l'éther acétique, on a signalé dans le vin des traces d'un éther composé qu'on a nommé *œnanthique* et qui paraît être l'éther pélargonique, $C^9H^{17}O^2(C^2H^5)$. M. Berthelot admet dans le vin l'existence d'éthers acides (malique, tartrique) peu volatils.

Le tableau suivant indique les quantités d'alcool pur, en volumes, contenus dans 100 volumes de différents vins :

Vins de Madère	20,48
— de Porto	20,22
— de Roussillon	16,67
— de l'Ermitage blanc	16,03
— de Malaga	15,87
— de Saint-Georges	15,00
— de Sauterne blanc	15,00
— de Chypre	15,00
— de Lunel	14,27
— de Graves	12,30
— de Frontignan	11,76
— de Champagne mousseux	11,60
— du Rhin	11,11
— de Bordeaux rouge le plus spiritueux	11,00
— le moins spiritueux	7,5
— de Bourgogne rouge	7,66
— de Mâcon rouge	7,66
— de Chablis rouge	7,85

Bière. — La bière est une boisson fermentée que l'on fabrique avec le moût d'orge germée, et que l'on aromatise ordinairement avec le houblon. L'orge renferme, comme toutes les autres céréales, une quantité notable d'amidon. Pendant la germination, cet amidon se convertit partiellement en maltose (page 670) par l'action d'une matière azotée qui se forme dans les graines qui germent et qu'on nomme *diastase*. Pour saccharifier l'orge, il faut donc commencer par la faire germer. Pour cela on la mouille avec de l'eau et on l'abandonne pendant quelque temps à une tempé-

rature de 14 à 15°. Cette opération, qui est le *maltage*, a pour but de développer la diastase nécessaire à la saccharification de la matière amylacée. Lorsque le germe a acquis la longueur du grain (*fig.* 126), on arrête la germination en exposant le *malt* à l'action d'une température de 50° environ. On réduit ensuite en poudre grossière le malt sec, et on le place dans une grande cuve où on le brasse, pendant trois heures environ, avec de l'eau chauffée à 50° ou 60°. Pendant cette opération, la diastase du malt convertit l'amidon en dextrine et en maltose qui se dissolvent en même temps que les autres principes solubles du grain.

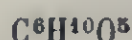


Fig. 216.

Le moût sucré ainsi obtenu est chauffé avec des fleurs ou cônes de houblon qui lui cèdent une huile essentielle aromatique. Le moût houblonné, convenablement rafraîchi, est ensuite soumis à la fermentation dans une cuve profonde, où l'on introduit, en même temps, une certaine quantité de levure de bière provenant d'une opération précédente. Bientôt la fermentation alcoolique se déclare et s'accomplit avec une grande activité pendant quelques jours. Dès qu'elle cesse de se produire, on peut livrer le liquide à la consommation. La bière gagne en qualité lorsque la fermentation s'effectue à une basse température.

La bière renferme beaucoup d'eau, du gaz carbonique libre, de l'alcool (2 à 5 pour 100), des quantités variables de matière sucrée, de dextrine, de matières azotées, de matières extractives, amères colorantes, d'huile essentielle et de divers sels.

MATIÈRE AMYLACÉE OU AMIDON.



$C^6H^{10}O^5$

La matière amylacée est très répandue dans le règne végétal. Elle abonde surtout dans les semences des légumineuses et des céréales et dans la pomme de terre.

On désigne plus spécialement sous le nom d'*amidon* la matière amylacée qui est extraite des céréales ; on nomme *fécule* celle qu'on retire des pommes de terre.

Extraction. — Pour extraire la fécule des pommes de terre, on

les réduit en pulpe au moyen d'une râpe et on soumet la pulpe, déposée sur un tamis, à l'action d'un filet d'eau. L'eau entraîne les globules très-ténus de la fécule, tandis que les cellules déchirées de la pomme de terre restent sur le tamis. L'eau qui passe laisse déposer la fécule qui se rassemble au fond du vase et se tasse peu à peu, de manière à former un gâteau dont on sépare l'eau surnageante par décantation.

Pour extraire l'amidon du blé, on réduit la farine en pâte, et l'on pétrit celle-ci sous un filet d'eau : les globules d'amidon sont entraînés, et il reste une masse grise, molle, élastique qui constitue la matière azotée de la farine ou le *gluten*.

Un autre procédé, qui tend à être abandonné aujourd'hui, parce qu'il est très-insalubre, consiste à faire subir au grain grossièrement moulu une véritable putréfaction, qui a pour but de détruire le gluten. L'amidon résiste à la décomposition.

Propriétés physiques. — L'amidon est une poudre blanche formée par des globules qui présentent une structure organique. Leur grosseur et leur forme sont variables (*fig.* 127). Leur diamètre



Fig. 127.

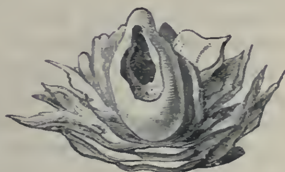


Fig. 128.

est compris entre 2 et 185 millièmes de millimètre. Ceux de la fécule sont plus gros que ceux de l'amidon du blé. Les granules de matière amylacée sont formés par des couches cencentriques d'autant plus denses qu'elles sont plus rapprochées de la circonférence. Il est facile de faire apparaître cette structure en faisant subir aux globules une désagrégation partielle, à l'aide de l'eau chaude. Celle-ci, après avoir gonflé les globules, les crève et sépare les couches désagrégées, comme le montre la figure 128.

Propriétés chimiques. — L'amidon est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Au contact de l'eau, chauffée à 60° ou 70°, il se gonfle considérablement sans se dissoudre. Il en résulte une masse demi-transparente, gélatineuse, qui est connue sous le nom d'*empois*. Lorsqu'on fait bouillir l'amidon avec beaucoup d'eau et qu'on jette le tout sur un filtre, il passe un liquide un peu trouble. C'est ce qu'on nomme ordinairement la *solution d'amidon*. Elle renferme en suspension quelques flocons de matière amylacée, assez ténue pour passer au travers du filtre. Elle contient aussi une petite quantité d'amidon soluble. (Voy. plus loin.)

On nomme *granulose* la partie soluble qui est précipitable par l'alcool, sous forme pulvérulente.

Expérience. — Dans une solution d'amidon je verse quelques gouttes de teinture d'iode. La liqueur prend immédiatement une belle couleur bleue. Je chauffe à 90°. La couleur disparaît pour reparaître par le refroidissement. J'ajoute à la liqueur quelques gouttes d'une solution neutre de chlorure de calcium; il s'en précipite des flocons bleu foncé qui constituent l'*iodure d'amidon*. C'est de l'amidon teint par l'iode.

Métamorphoses de l'amidon. — Dextrine. — Longtemps chauffé à 100°, l'amidon se convertit en amidon soluble et colorable en bleu par l'iode. (Maschke.)

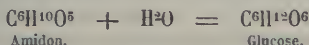
Entre 160° et 200°, il se convertit en un corps très-soluble dans l'eau et dont la solution n'est plus colorée par l'iode. Cette solution dévie fortement à droite le plan de polarisation. De là le nom de *dextrine* qu'on a donné à ce corps, qu'on regarde comme isomérique avec l'amidon, $nC^6H^{10}O^5$. Très concentrée, la solution de dextrine présente l'apparence d'une solution de gomme. On s'en sert pour gommer les étiquettes et pour préparer des bandages inamovibles.

De l'alcool ajouté à la solution de dextrine en précipite cette substance sous forme de flocons. Le sous-acétate de plomb ne précipite pas la dextrine, propriété qui permet de distinguer ce corps de la gomme arabique.

Lorsqu'on fait bouillir l'amidon avec de l'eau renfermant quelques centièmes d'acide sulfurique, il se convertit d'abord en dextrine, puis en glucose.

On admet généralement que la dextrine se forme par une simple transposition moléculaire des éléments de l'amidon et

que la glucose prend naissance ensuite par la fixation de 1 molécule d'eau :



$$\underset{\text{Amidon.}}{C^6H^{10}O^5} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

D'après M. Musculus, il n'en serait pas ainsi. C'est l'amidon soluble qui serait le résultat de la transformation métamérique de l'amidon, et donnerait ensuite naissance à la dextrine et à la glucose par un véritable dédoublement :



$$\underset{\text{Amidon.}}{C^{18}H^{30}O^{15}} + H^2O = \underset{\text{Dextrine.}}{C^{12}H^{20}O^{10}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Par l'action prolongée de l'acide, la dextrine elle-même se convertit en glucose.

La transformation de l'amidon en dextrine et en matière sucrée (maltose) s'accomplit facilement sous l'influence d'un ferment particulier qui se développe dans les graines pendant la germination, et auquel on a donné le nom de *diastase*. On peut l'obtenir en précipitant par l'alcool l'extrait aqueux de malt.

Lorsqu'on triture l'amidon avec une fois et demie son poids d'acide sulfurique concentré, en évitant l'élévation de la température, et qu'après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant une demi-heure, on y ajoute de l'alcool, il s'en précipite une matière soluble dans l'eau, et dont la solution prend, par l'action de l'iode, une riche teinte bleue. C'est l'*amidon soluble*. (Béchamp.)

L'amidon se dissout en abondance dans l'acide azotique monohydraté. L'eau précipite de cette solution une matière blanche qui, après lavage et dessiccation, constitue la *xyloïdine*. Cette matière est l'amidon mononitré : elle résulte de la substitution d'un groupe AzO^2 à 1 atome d'hydrogène de l'amidon :



$$\underset{\text{Amidon.}}{C^6H^{10}O^5} + AzO^2.OH = H^2O + \underset{\text{Xyloïdine.}}{C^6H^9(AzO^2)O^5}$$

La xyloïdine brûle avec déflagration lorsqu'on la chauffe à 180°.

INULINE.



$$C^6H^{10}O^5$$

Ce corps est très répandu dans le règne végétal. On le rencontre dans les racines d'aunée (*Inula Helenium*), de chicorée, de pyrèthre.

dans les bulbes de colchique, les tubercules de dahlia, les topinambours, etc. On l'extrait des tubercules de dahlia en les réduisant en pulpe et lavant la pulpe par un filet d'eau, au-dessus d'un tamis. Il passe un liquide laiteux qui laisse déposer l'inuline. Celle-ci est formée par des granules analogues à celles de l'amidon. Elle se gonfle dans l'eau froide, dans laquelle elle est très-peu soluble. Elle est très-soluble dans l'eau bouillante, qui la laisse déposer sous forme pulvérulente, par le refroidissement. La solution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation. Elle n'est point colorée en bleu par l'iode, qui lui communique une teinte jaune brun fugitive.

Par une longue ébullition avec l'eau ou par l'action des acides étendus, l'inuline est convertie en lévulose.

GLYCOGÈNE.



$C^6H^{10}O^5$

Ce corps, qui est isomérique avec la cellulose et avec l'amidon, existe dans l'économie animale : Cl. Bernard l'a découvert dans le foie et plus tard dans le placenta. Il existe aussi dans beaucoup d'organes pendant la vie fœtale. On peut obtenir du glycogène presque pur en ajoutant une grande quantité d'acide acétique cristallisable à une décoction de foie concentrée et refroidie. La glycogène se précipite aussi, lorsqu'on ajoute de l'alcool à une décoction de foie. A l'état de pureté, ce corps est une poudre blanche amorphe. Séché à l'air, il présente la composition $C^6H^{12}O^6$. (E. Pelouze.) A 100°, il perd une molécule d'eau. (Kékulé.)

Il forme avec l'eau une liqueur opalescente. L'alcool et l'éther ne le dissolvent point. Les acides étendus le convertissent en glucose à la température de l'ébullition. L'iode le colore en brun rouge.

GOMMES.

On désigne sous le nom de *gommes* et de *mucilages* des substances très répandues dans le règne végétal, et qui, en se dissolvant ou en se gonflant dans l'eau, lui donnent une consistance mucilagineuse. On distingue les gommes proprement dites, qui sont solubles dans l'eau, des substances mucilagineuses qui ne font que s'y gonfler. Les unes et les autres fournissent de l'acide mu-

cique (p. 689) et de l'acide oxalique lorsqu'on les traite par l'acide azotique. La gomme fournit en même temps une petite quantité d'acide tartrique.

Gomme arabique. — La gomme récoltée en Arabie est identique avec la gomme du Sénégal. Elle découle naturellement de différents acacias. Elle se dissout abondamment dans l'eau froide et est précipitée de sa solution par l'alcool. M. Fremy a fait voir qu'elle est essentiellement formée par les sels de calcium et de potassium d'un acide qu'il a désigné sous le nom d'*acide gummique*.

Séché à 100°, ce corps possède la composition représentée par la formule $(C^6H^{10}O^5)^2 + H^2O$. Il est très soluble dans l'eau ; sa solution dévie le plan de polarisation à gauche.

Chauffé de 120° à 150°, il devient insoluble dans l'eau et se convertit en acide *métagummique*. D'après M. Fremy, la gomme des cerisiers et des pruniers (gomme du pays) est formée par un mélange de gummates solubles dans l'eau froide et de métagummates insolubles. Les métagummates sont insolubles dans l'eau, mais lorsqu'on les fait bouillir avec ce liquide, ils se convertissent de nouveau en gummates solubles.

Le sous-acétate de plomb forme un précipité blanc abondant dans une solution de gomme arabique.

Lorsqu'on fait bouillir la gomme arabique avec de l'acide sulfurique étendu, on la convertit en un mélange de deux matières sucrées, l'une incristallisable, l'autre cristallisable en gros prismes rhombiques, incolores, doués d'une saveur sucrée, fusibles à 160°. Cette matière a reçu le nom d'*arabinose* (page 665).

Gomme adragante. — Cette gomme découle d'astragales du Levant et de la Perse. La gomme de *Bassora* paraît provenir d'une espèce de cactus. L'une et l'autre renferment une matière mucilagineuse insoluble dans l'eau qui la gonfle, de manière à la transformer en une gelée transparente. C'est la *bassorine*. Avec l'acide azotique, cette matière donne beaucoup d'acide mucique. Lorsqu'on la fait bouillir avec l'acide sulfurique étendu, on la convertit aisément en glucose cristallisable.

CELLULOSE.


$C^6H^{10}O^5$

On nomme ainsi la matière qui forme les parois des jeunes cel-

lules végétales et qui se trouve déposée, à l'état de mélange avec d'autres matières, dans les cellules plus âgées, notamment dans les fibres ligneuses. La moelle de sureau et celle de l'*Æschinomene paludosa*, le coton, le vieux linge, le papier, constituent de la cellulose presque pure.

Dans les fibres ligneuses, dans le bois, la cellulose est pénétrée de substances étrangères de nature diverse, parmi lesquelles Payen a distingué la *matière incrustante* qui épaissit les tissus et leur donne de la rigidité. Parmi les autres, notons des matières azotées, des matières résineuses, diverses matières colorantes, etc. A ces substances organiques viennent se joindre, dans les fibres ligneuses, des éléments minéraux qui se trouvent plus ou moins modifiés dans les cendres.

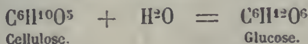
Le vieux linge, le coton, sont les matières les plus propres à la préparation de la cellulose pure. Après avoir fait bouillir ces matières avec une solution faible de potasse caustique, on les lave, on les épuise successivement par une solution de chlore, l'acide acétique, l'alcool, l'éther, l'eau, et on les fait sécher à 100°. Le produit insoluble qui reste après tous ces traitements est considéré comme de la cellulose pure.

Propriétés. — La cellulose est une substance solide, blanche, diaphane, d'une densité de 1,25 à 1,45. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus. Elle se dissout dans la liqueur cupro-ammoniacale, qu'on obtient en faisant dissoudre dans une petite quantité d'ammoniaque concentrée, l'hydrate ou le carbonate de cuivre, ou mieux, en faisant dissoudre du cuivre métallique dans l'ammoniaque au contact de l'air. (Schweizer.)

Soumise à la distillation sèche, la cellulose laisse un résidu de charbon et donne de nombreux produits gazeux et liquides. On sait que les gaz obtenus par la distillation du bois servent à l'éclairage dans quelques villes. Les produits liquides se partagent ordinairement en deux couches, l'une aqueuse qui renferme de l'acide acétique, de l'esprit de bois, de l'acétone, etc.; l'autre insoluble qui constitue le *goudron* de bois.

Lorsqu'on arrose de la cellulose, de la charpie, par exemple, avec de l'acide sulfurique concentré et qu'on broie le tout rapidement, on obtient une masse visqueuse, peu colorée, qui renferme, indépendamment d'une combinaison d'acide sulfurique et de cellulose

(acide sulfoligneux), des substances résultant de la désagrégation de la cellulose. Suivant que l'action de l'acide est plus ou moins prolongée, il se forme, soit une substance amyloïde précipitable dans l'eau et colorable en bleu par l'iode et, par conséquent, analogue à l'amidon, soit une matière soluble analogue à la dextrine. (Béchamp.) Lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à cette masse visqueuse et qu'on soumet le tout à une ébullition prolongée, il se forme une glucose fermentescible (Braconnot) :



$$\underset{\text{Cellulose.}}{C^6H^{10}O^5} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Lorsqu'on trempe du papier dans de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau, et qu'on le fait sécher après l'avoir lavé avec soin, on obtient une matière semi-transparente, douée d'une certaine raideur, et semblable par son aspect au parchemin. (Figuier et Poumarède, Hofmann.) C'est ce que l'on nomme le parchemin végétal.

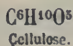
Une solution de chlorure de zinc convertit, à froid, la cellulose en une matière amyloïde colorable en bleu par l'iode ; à chaud, le tout se dissout, il se forme de la glucose.

Lorsqu'on chauffe la charpie avec une solution concentrée de chlorure de chaux, une réaction très violente se manifeste, et il se dégage des torrents de gaz carbonique.

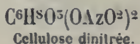
Chauffée à 180° avec de l'anhydride acétique, la cellulose se convertit en une triacétine $C^6H^7O^2(O.C^2H^3O)^3$, masse amorphe, soluble dans l'acide acétique.

Fulmi-coton. — Lorsqu'on trempe, pendant une demi-minute, du coton cardé dans de l'acide azotique monohydraté, qu'on lave rapidement le produit à grande eau, et qu'on le sèche à l'air, on obtient une substance possédant, à peu de chose près, l'apparence extérieure du coton, mais très inflammable et brûlant subitement sans laisser le résidu. C'est le *fulmi-coton* ou *pyroxyline*, qui a été découvert par Schœnbein en 1847.

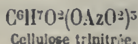
Dans cette préparation, on peut remplacer avantageusement l'acide azotique monohydraté par un mélange de 1 volume d'acide concentré avec 3 volumes d'acide sulfurique. La pyroxyline paraît constituer un mélange de *cellulose dinitrée* et de *cellulose trinitrée :*



$C^6H^{10}O^5$
Cellulose.



$C^6H^8O^3(OAzO^2)^2$
Cellulose dinitrée.



$C^6H^7O^2(OAzO^2)^3$
Cellulose trinitrée.

Ces corps sont de véritables éthers nitriques, analogues à la nitroglycérine. Les alcalis les dédoublent en nitrate et en cellulose.

Le fulmi-coton offre l'aspect du coton ; il est un peu plus rude au toucher et présente quelquefois une légère teinte jaunâtre. Il est très inflammable et brûle subitement sans laisser de résidu, en donnant une masse de produits gazeux formés de gaz carbonique, oxyde de carbone, bioxyde d'azote, etc., et de vapeur d'eau.

Le fulmi-coton est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la solution cupro-ammoniacale. Il est plus ou moins soluble dans un mélange d'alcool et d'éther. La solution épaisse porte le nom de *collodion* et est employée en chirurgie et en photographie.

Lorsqu'on chauffe la pyroxyline avec une solution concentrée de chlorure ferreux, il se dégage du bioxyde d'azote et la cellulose est régénérée. (Béchamp.)

GLUCOSIDES.

On nomme ainsi des combinaisons complexes qui se dédoublent, dans diverses métamorphoses, avec fixation d'eau, en glucose et d'autres corps, comme les éthers se dédoublent, en fixant de l'eau, en alcools et en acides.

Cette définition rapproche les glucosides des éthers composés, rapprochement qui paraît légitime, puisqu'on sait, par les expériences de M. Berthelot, que la glucose fait fonction d'alcool polyatomique.

Divers principes immédiats, d'origine végétale, peuvent être rangés dans la classe des glucosides. Nous citerons particulièrement les suivants :

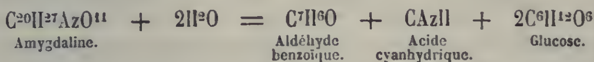
GLUCOSIDES.	FORMULES.	ORIGINE.
Amygdaline. .	$C^{20}H^{27}AzO^{11}$	amandes amères.
Salicine. . . .	$C^{13}H^{18}O^{7}$	écorces de saule et de peuplier.
Populine.. . .	$C^{20}H^{22}O^{8} + 2H^{2}O$	écorce et feuilles du tremble.
Phloridzine. .	$C^{21}H^{24}O^{10} + 2H^{2}O$	écorce des racines d'arbres fruitiers.
Arbutine . .	$C^{12}H^{18}O^{7}$	feuilles de l'*Arctostaphylos uva ursi*.
Convolvuline..	$C^{31}H^{50}O^{18}$	racine de jalap.
Jalappine. . .	$C^{34}H^{56}O^{16}$	racine de jalap.
Esculine. . . .	$C^{15}H^{18}O^{9}$	écorce de marron d'Inde.
Fraxine . . .	$C^{27}H^{30}O^{17}$	écorce de frêne.
Daphnine . .	$C^{15}H^{16}O^{9} + 2H^{2}O$	*Daphne alpina*, *Daphne mezereum*.
Quinovine. . .	$C^{30}H^{48}O^{8}$	écorce de *China nova*.
Quercitrine . .	$C^{36}H^{38}O^{20}$	écorce *Quercus tinctoria* (quercitron).
Tannin. . . .	$C^{27}H^{22}O^{17}$	écorce de chêne, noix de galle, etc.

Parmi tous ces corps, nous ne décrirons que l'amygdaline, la salicine, la populine, la phloridzine et le tannin ou acide tannique.

Amygdaline, $C^{20}H^{27}AzO^{11}$.— L'alcool extrait ce corps du tourteau d'amandes amères. Il se dépose de sa solution alcoolique en cristaux renfermant $2H^2O$. La solution aqueuse le laisse déposer en cristaux assez volumineux renfermant 3 molécules d'eau de cristallisation.

L'amygdaline est très soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant. La solution aqueuse dévie le plan de polarisation à gauche.

Par l'action des acides étendus, l'amygdaline se dédouble en acide prussique, aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères) et glucose :



$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + 2H^2O = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6}$$

Le même dédoublement s'accomplit sous l'influence de l'eau et d'un ferment contenu dans les amandes amères et dans les amandes douces, ferment qu'on désigne sous le nom d'*émulsine* ou de *synaptase*. C'est une matière azotée, soluble dans l'eau. Elle n'agit sur l'amygdaline qu'en présence de l'eau. On sait, en effet, que les amandes amères ne développent l'odeur de l'acide prussique que lorsqu'on les humecte avec de l'eau.

Salicine, $C^{13}H^{18}O^7$.— La salicine se trouve toute formée dans les écorces de saule et de peuplier ; Wœhler en a signalé l'existence dans le castoréum. Pour la préparer, on épuise l'écorce de saule par l'eau bouillante, et après avoir concentré les liqueurs, on les fait digérer avec de la litharge. On filtre et l'on évapore en consistance sirupeuse. La salicine se dépose au bout de quelques jours. Elle se présente sous forme de petites lamelles ou aiguilles brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Sa solution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation.

La salicine se dissout dans l'acide sulfurique en formant une liqueur rouge.

Sous l'influence d'une solution d'émulsine (ferment azoté des amandes), elle se dédouble en un corps neutre, la saligénine, et en glucose (Piria) :



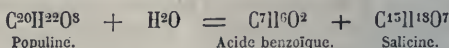
$$\underset{\text{Salicine}}{C^{13}H^{18}O^7} + H^2O = \underset{\text{Saligénine.}}{C^7H^8O^2} + \underset{\text{Glucose}}{C^6H^{12}O^6}$$

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus la dédoublent à chaud en *salirétine* et en glucose. Ces corps seront décrits plus loin.

Lorsqu'on fond la salicine avec de l'hydrate de potassium, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme de l'acide salicylique et de l'acide oxalique (Piria).

Par l'action d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, la salicine donne du gaz carbonique, de l'acide formique et une essence oxygénée, l'hydrure de salicyle ou aldéhyde salicylique $C^7H^6O^2$. (Piria.)

Populine, $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$.— Braconnot a découvert cette substance dans l'écorce et dans les feuilles du tremble (*Populus tremula*). Pour l'en extraire, on les épuise par l'eau bouillante. On précipite la décoction par le sous-acétate de plomb; on filtre et l'on évapore la liqueur en consistance de sirop clair. Par le refroidissement, la populine se dépose sous forme d'un précipité cristallin. Convenablement purifiée, elle se présente en aiguilles incolores, soyeuses, très-fines. Sa saveur est sucrée. Elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Sous l'influence des acides étendus, elle se dédouble en acide benzoïque, salirétine et glucose; ces deux derniers produits résultent sans doute du dédoublement de la salicine. La populine paraît donc être la combinaison benzoïque de la salicine:



$$\underset{\text{Populine.}}{C^{20}H^{22}O^8} + H^2O = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} + \underset{\text{Salicine.}}{C^{13}H^{18}O^7}$$

Phloridzine, $C^{21}H^{24}O^{10} + 2H^2O$. — On rencontre ce glucoside dans l'écorce du pommier, du poirier, du prunier, du cerisier, et principalement dans l'écorce des racines de ces arbres fruitiers. Pour l'extraire, on fait bouillir cette écorce avec de l'eau, on décante la solution bouillante, on la concentre, et on l'abandonne dans un endroit frais. Par le refroidissement, la phloridzine se dépose : on la purifie par une nouvelle cristallisation, après l'avoir décolorée à l'aide du charbon animal.

Pure, elle forme des aiguilles soyeuses incolores. Elle possède une saveur amère et un arrière-goût sucré. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout abondamment dans l'eau bouillante et dans l'alcool. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus dédoublent la phloridzine en phlorétine et en glucose (Stas) :



$$\underset{\text{Phloridzine.}}{C^{21}H^{24}O^{10}} + H^2O = \underset{\text{Phlorétine.}}{C^{15}H^{14}O^5} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

La *phlorétine* est une substance blanche, cristallisable en petites paillettes, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Chauffée avec de la potasse, la phlorétine se dédouble en *acide phlorétique* et en *phloroglucine :*



$$\underset{\text{Phlorétine.}}{C^{15}H^{14}O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide phlorétique.}}{C^9H^{10}O^3} + \underset{\text{Phloroglucine.}}{C^6H^6O^3}$$

La phloroglucine se présente sous forme de gros cristaux doués d'une saveur sucrée.

Tannin ou **acide tannique**, $C^{27}H^{22}O^{17}$ (?).— On désigne sous le nom de tannins ou d'acides tanniques des composés très-répandus dans le règne végétal, légèrement acides et qui sont caractérisés par deux propriétés importantes, savoir : de précipiter les solutions de gélatine et des matières albuminoïdes, et de produire dans les sels ferriques une coloration d'un noir bleuâtre ou verdâtre. La mieux étudiée de ces combinaisons, le tannin de l'écorce de chêne ou acide quercitannique est un glucoside. Sous l'influence des acides étendus, il se dédouble en acide gallique et en glucose. (Strecker.)

On rencontre le tannin dans l'écorce de chêne, dans le sumac et, en grande quantité, dans les noix de galle, excroissances que développe la piqûre d'un insecte sur les feuilles et les branches du *Quercus infectoria.*

Pour le préparer, on introduit la noix de galle concassée en poudre grossière, dans une allonge dont l'extrémité est bouchée avec une mèche de coton, et l'on place l'allonge sur une carafe. Dans cet appareil de *déplacement*, on épuise la noix de galle avec de l'éther ordinaire du commerce. La liqueur éthérée, colorée en jaune brun, se rassemble dans la carafe et se sépare du jour au lendemain en deux, quelquefois trois couches. La couche inférieure est une solution aqueuse et très-concentrée de tannin. On la sépare et on la dessèche dans une étuve. Il reste de l'acide tannique, sous forme d'une masse légère, boursouflée, offrant une teinte jaunâtre.

Le tannin est une substance solide, amorphe, incolore, douée

d'une saveur fortement astringente. Il est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther pur.

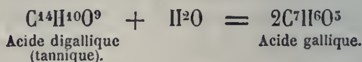
Lorsqu'on chauffe l'acide tannique, il fond ; entre 210 et 215°, il laisse dégager du gaz carbonique et donne du pyrogallol, $C^6H^6O^3$, qui se volatise. Il reste un résidu noir (acide métagallique).

Au contact de l'air, la solution aqueuse d'acide tannique absorbe le l'oxygène, dégage du gaz carbonique et laisse déposer de l'acide gallique. Cette transformation s'accomplit plus rapidement lorsqu'on fait bouillir le tannin du chêne avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu :



$$\underset{\text{Acide tannique.}}{C^{27}H^{22}O^{17}} + 4H^2O = \underset{\text{Acide gallique.}}{3C^7H^6O^5} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

D'après les recherches de M. H. Schiff, le tannin proprement dit ne serait pas un glucoside, il représenterait l'*acide digallique* $C^{14}H^{10}O^9$, c'est-à-dire un acide dérivant de deux molécules d'acide gallique par soustraction d'une molécule d'eau. En fixant de l'eau, la molécule de tannin formerait deux molécules d'acide gallique :



$$\underset{\substack{\text{Acide digallique}\\ \text{(tannique).}}}{C^{14}H^{10}O^9} + H^2O = \underset{\text{Acide gallique.}}{2C^7H^6O^5}$$

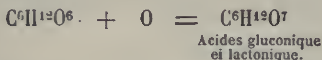
La solution d'acide tannique produit dans les sels ferriques un précipité noir bleuâtre qui constitue l'encre. Elle ne colore pas les sels ferreux ; mais le mélange exposé à l'air ne tarde pas à noircir, en attirant l'oxygène.

Le tannin est employé en médecine comme astringent. La noix de galle, qui en est très-riche, sert à la fabrication de l'encre. Pour préparer une bonne encre on peut employer la recette suivante. On épuise un kilogramme de noix de galle pulvérisée par 14 litres d'eau ; on filtre et l'on ajoute à la solution d'abord 500 grammes de gomme arabique, puis une solution de 500 grammes de sulfate ferreux (couperose verte). On agite le mélange, et on l'abandonne à l'air jusqu'à ce qu'il ait pris une belle teinte noire.

ACIDES DÉRIVÉS DES MATIÈRES SUCRÉES.

Deux acides isomériques, l'acide gluconique et l'acidel actonique,

résultent de l'oxydation de la glucose et de la lactose, au moyen de l'oxyde d'argent et de l'eau de chlore:

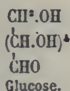


$$C^6H^{12}O^6 + O = C^6H^{12}O^7$$

Acides gluconique et lactonique.

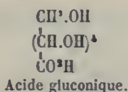
Ces acides ne cristallisent pas et se présentent sous forme de sirops épais. Ils sont monobasiques.

Deux acides bibasiques $C^6H^{10}O^8$, l'acide saccharique et l'acide mucique, prennent naissance, le premier, par l'oxydation de la mannite, de la glucose, de la saccharose, etc., par l'acide nitrique, le second par l'oxydation de la dulcite, de la lactose, de la galactose par le même acide. L'acide saccharique est incristallisable et constitue une masse sirupeuse très acide. Les rapports de ces acides avec la glucose peuvent être exprimés par les formules suivantes :



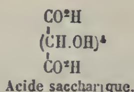
$CH^2.OH$ — $(CH.OH)^4$ — CHO

Glucose.



$CH^2.OH$ — $(CH.OH)^4$ — CO^2H

Acide gluconique.



CO^2H — $(CH.OH)^4$ — CO^2H

Acide saccharique.

Nous ne décrirons ici que l'acide mucique.

ACIDE MUCIQUE.



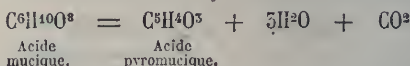
$C^6H^{10}O^8$

Pour préparer cet acide, qui a été découvert par Scheele, on chauffe 1 p. de sucre de lait avec 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,4. Dès que les vapeurs rouges apparaissent, on enlève le feu et on laisse refroidir. Puis on chauffe de nouveau jusqu'à ce qu'elles cessent de se montrer et on laisse refroidir. L'acide mucique se sépare sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Il est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool; il se dissout dans 60 parties d'eau bouillante. A 210° il fond en se décomposant partiellement. Par une longue ébullition avec l'eau il se convertit en un acide isomérique, l'acide *paramucique*. Lorsqu'on le fait bouillir avec l'acide azotique, il se convertit en acides paratartrique et oxalique.

Acide pyromucique, $C^5H^4O^3$. — Soumis à la distillation sèche,

l'acide mucique se convertit en un acide pyrogéné, avec perte d'eau et d'acide carbonique :



$$\underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8} = \underset{\text{Acide pyromucique.}}{C^5H^4O^3} + 3H^2O + CO^2$$

L'acide pyromucique est en petites aiguilles ou en écailles solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Il fond à 134°. Sa solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique.

Il est monobasique.

Traité par le brome et l'eau, il s'oxyde et se convertit en acide fumarique (page 625) avec dégagement d'acide carbonique:



$$\underset{\text{Acide pyromucique.}}{C^5H^4O^3} + Br^2 + H^2O = \underset{\text{Acide fumarique}}{C^4H^4O^4} + CO^2 + 2HBr$$

MATIÈRES PECTIQUES.

Ces matières, dont la constitution est encore obscure, sont très répandues dans le règne végétal, notamment dans les fruits charnus et dans beaucoup de racines. Leur propriété caractéristique est de faire gelée avec l'eau. Parmi ces matières nous ne mentionnerons ici que la *pectine*, qui existe dans les fruits mûrs, où elle se forme par l'action d'un ferment sur une matière insoluble, la *pectose* (Fremy). On peut la retirer des poires mûres par le procédé suivant : le suc de ces fruits est précipité par l'acide oxalique, qui en élimine la chaux, puis additionné, après filtration, d'acide tannique qui sépare les matières albuminoïdes. De la liqueur filtrée l'alcool précipite la pectine sous forme gélatineuse, en longs filaments. Après la dessiccation, elle constitue une masse amorphe insipide, soluble dans l'eau. La solution est précipitée par l'alcool et le sous-acétate de plomb.

Les alcalis, ainsi qu'un ferment particulier, la *pectase*, qu'on peut séparer du jus de carottes par l'alcool (Fremy), transforme la pectine en acides gélatineux, l'acide *pectosique* $C^{32}H^{40}O^{28} + 3H^2O$ et l'acide *pectique*.

COMBINAISONS AROMATIQUES

Les corps que nous avons étudiés jusqu'à présent sont riches en atomes d'hydrogène. La plupart en sont saturés ou dérivent au moins de composés qui le sont. Les carbures d'hydrogène C^nH^{2n+2}, les alcools $C^nH^{2n+2}O$, les acides gras $C^nH^{2n}O^2$, sont, dans ce genre de composés, les plus riches en hydrogène qu'on connaisse : ils appartiennent, comme on dit, à la *série grasse*. Mais il existe d'autres composés, qui remplissent comme les précédents les fonctions d'hydrocarbures, d'alcools, d'acides, et dans lesquels le rapport entre les atomes de carbone et d'hydrogène n'est plus le même. Ces derniers y diminuent par rapport aux autres. On comprendra ces relations en jetant les yeux sur les formules suivantes.

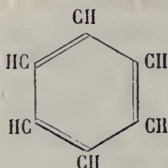
$C^{10}H^{22}$	hydrure de décyle.	$C^{10}H^{22}O$	hydrate de décyle.
$C^{10}H^{20}$	décylène.	$C^{10}H^{20}O$	camphre de menthe.
$C^{10}H^{18}$	menthène.	$C^{10}H^{18}O$	camphre de Bornéo.
$C^{10}H^{16}$	térébenthène.	$C^{10}H^{16}O$	camphre ordinaire.
$C^{10}H^{14}$	cymène.	$C^{10}H^{14}O$	thymol.
$C^{10}H^{8}$	naphtaline.	$C^{10}H^{12}O$	aldéhyde cuminique.

Un très-grand nombre de ces corps, non saturés d'hydrogène, appartiennent ou se rattachent à ces substances aromatiques qu'on désigne sous le nom d'essences ou d'huiles essentielles. De là le nom de *combinaisons aromatiques* qu'on a donné à l'ensemble de ces corps relativement peu riches en hydrogène.

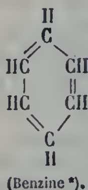
Parmi les hydrogènes carbonés qui font partie de la série aromatique, le plus intéressant est la benzine, qu'on retire aujourd'hui en quantités immenses du goudron de houille. Ce corps est aussi important par les applications qu'il a reçues dans les arts que par les considérations théoriques qui s'y rattachent. M. Kekulé en a fait le pivot de la série aromatique. Cette série ne comprendrait, dans un sens restreint, que les dérivés de la benzine. En un mot, ce dernier corps formerait le noyau de tous les composés aromatiques.

M. Kekulé admet que les 6 atomes de carbone de la benzine forment une chaine fermée, chacun d'eux étant rivé à ses voisins d'un côté par une, de l'autre par deux valences ou unités de saturation. Un atome d'hydrogène est en rapport avec chacun des atomes de carbone.

Il a donné à cette idée une forme saisissante en supposant que les 6 atomes de carbone occupent les 6 sommets d'un hexagone régulier :



ou

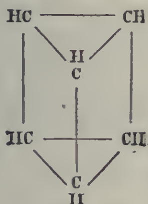


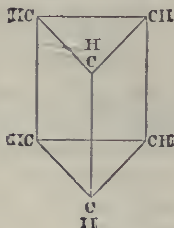
(Benzine *).

Dans la seconde formule les traits d'union marquent l'échange d'une valence, les doubles traits d'union l'échange de deux valences entre les deux atomes de carbone voisins.

Des milliers d'expériences ont établi ce fait que les 6 atomes d'hydrogène de la benzine ont exactement la même valeur. Ainsi, lorsque la benzine est attaquée par un réactif et qu'à la place d'un atome d'hydrogène un autre corps simple ou un groupe d'atomes entre dans la molécule benzénique, cette substitution peut porter indifféremment sur n'importe quel atome d'hydrogène : le produit formé est toujours le même, et il est unique. Cela indique que la disposition des atomes d'hydrogène est parfaitement symétrique par rapport aux atomes de carbone auxquels ils sont unis. En d'autres termes, la constitution de la molécule benzénique doit être exprimée par la formule $(CH)^6$. Il en résulte, en premier lieu, que chaque atome de carbone doit être uni à un atome d'hydrogène, condition qui est remplie dans le schéma hexagonal de M. Kekulé, mais aussi, en second lieu, que les atomes de carbone doivent échanger d'une façon symétrique les autres valences qui résident en eux. A cette dernière condition le schéma dont il s'agit ne satisfait point par la raison que chaque atome de carbone échange avec son voisin de droite une valence et qu'il en échange deux avec son voisin de gauche, circonstance qui semblerait le river moins fortement au premier qu'au second et qui donne à la molécule, en ce qui concerne la distribution des valences, une certaine dissymétrie. Cette objection a été soulevée non sans raison et résolue par une conception dont le principe avait été indiqué par M. Kekulé lui-même.

puis par M. Claus et qui a été principalement développée par M. Ladenburg. Au schéma hexagonal ce dernier chimiste substitue un schéma prismatique. Il suppose que les six atomes de carbone de la benzine occupent les sommets d'un prisme triangulaire, chacun uni à un atome d'hydrogène, et échangeant trois valences avec trois atomes de carbone voisins, ces valences étant représentées, dans le schéma, par les trois arêtes qui concourent au même sommet :

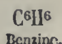


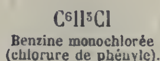


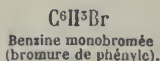
Ici, on le voit, la symétrie est parfaite. Aussi la conception de M. Ladenburg tend à prévaloir aujourd'hui, mais comme, pour la représentation graphique, la construction hexagonale est plus commode, nous l'adopterons de préférence et nous montrerons plus loin que la première peut être ramenée à la seconde par un artifice très-simple.

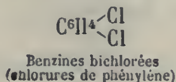
Ceci étant dit sur la structure de la molécule de benzine nous allons montrer que des composés aussi nombreux que divers dérivent de la benzine par substitution à un ou plusieurs atomes d'hydrogène, d'autres atomes ou groupes d'atomes faisant fonction de radicaux.

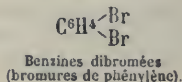
1° L'hydrogène de la benzine peut être remplacé facilement par du chlore ou du brome. On obtient ainsi des dérivés monochlorés, dichlorés, etc. :


C^6H^6
Benzine.


C^6H^5Cl
Benzine monochlorée (chlorure de phényle).

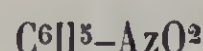

C^6H^5Br
Benzine monobromée (bromure de phényle).


$C^6H^4 \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix}$
Benzines bichlorées (chlorures de phénylène)

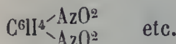

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} Br \\ Br \end{smallmatrix}$
Benzines dibromées (bromures de phénylène).

Ces chlorures sont les représentants des chlorures et bromures de la série grasse. Il est à remarquer seulement que le chlore ou le brome y sont unis fortement au groupe benzénique et ne peuvent pas être échangés par double décomposition comme on le remarque par exemple pour le bromure d'éthyle C^2H^5Br et le bromure d'éthylène $C^{28}H^4Br^2$.

2° Lorsqu'on traite la benzine par l'acide azotique, on parvient à y remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes $(AzO^2)'$. On obtient ainsi les composés


$C^6H^5-AzO^2$

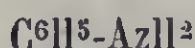
Nitrobenzine.


$C^6H^4<^{AzO^2}_{AzO^2}$ etc.

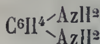
Dinitrobenzines.

Ces corps nitrogénés se forment avec la plus grande facilité dans la série aromatique et sont réduits par l'hydrogène naissant, les groupes AzO^2 étant convertis en groupes AzH^2.

3° La substitution d'un groupe AzH^2 à un atome d'hydrogène de la benzine donne lieu à la phénylamine ou aniline; celle de deux groupes de AzH^2 à H^2 à la phénylène-diamine et à ses isomères :


$C^6H^5-AzH^2$

Phénylamine (aniline).


$C^6H^4<^{AzH^2}_{AzH^2}$

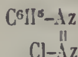
Phénylène-diamines.

4° Il existe des produits de réduction de la nitrobenzine qui sont intermédiaires entre ce corps et l'aniline. Ce sont les combinaisons dites *azoïques* et dont l'azobenzol $C^{12}H^{10}Az^2$, découvert par Mitscherlich, est le type. Ces compositions renferment un couple d'atomes d'azote [Az=Az]″ unis par l'échange de deux valences, de telle sorte que chacun des atomes d'azote reste en possession d'une valence qui est saturée par un groupe aromatique univalent tel que le phényle. Il en est ainsi dans l'azobenzol :


$$C^{12}H^{10}Az^2 = \begin{matrix} C^6H^5-Az \\ \| \\ C^6H^5-Az \end{matrix}$$

Lorsqu'on fait réagir l'acide azoteux sur un composé aromatique quelconque renfermant le groupe amidogène AzH^2, il se forme des composés particuliers, explosifs, qui renferment pareillement un couple de deux atomes d'azote [Az=Az]″. Ce sont les *composés diazoïques*. Un des atomes d'azote est en rapport avec un groupe aromatique univalent, l'autre avec un élément ou radical univalent

quelconque. Comme exemple nous citerons le chlorure de diazobenzol



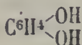
qui résulte de l'action de l'acide nitreux sur le chlorhydrate d'aniline (page 726).

Les composés azoïques et diazoïques sont caractéristiques pour la série aromatique ; ils n'existent pas dans la série grasse.

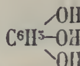
5° La substitution d'un ou de plusieurs groupes oxhydryle à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la benzine donne lieu à des composés oxygénés connus sous le nom de *phénols*. Ce sont les représentants des alcools de la série grasse, mais tandis que ces derniers sont parfaitement neutres, il n'en est pas ainsi des hydrates benzéniques ou phénols. Ceux-ci, bien que neutres au papier, présentent un caractère acide :



Phénol.



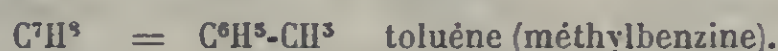
Oxyphénols (résorcine et isomères).

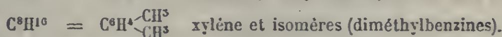


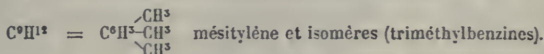
Dioxyphénols (phloroglucine et isomères).

6° Qu'on remplace dans la benzine un ou plusieurs atomes d'hydrogène par autant de groupes méthyliques CH^3, on formera les homologues supérieurs de la benzine, savoir :



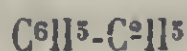








Un atome d'éthyle peut remplacer un atome d'hydrogène de la benzine. Il en résulte de l'éthylbenzine, qui est isomérique avec la diméthylbenzine (xylène) :



Éthylbenzine.



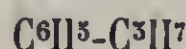
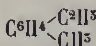
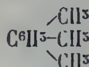
Diméthylbenzines.

Voici des cas d'isomérie du même genre et qui reçoivent la même interprétation.

Un atome d'hydrogène de la benzine peut être remplacé par un

groupe propyle C^3H^7 : il en résulte de la propylbenzine (cumène) isomérique avec la triméthylbenzine.

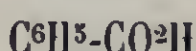
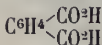
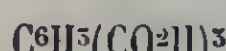
Un atome d'hydrogène de la benzine peut être remplacé par un groupe éthylique et un second atome d'hydrogène par un groupe méthylique : il en résulte de l'éthyle-méthylbenzine isomérique avec la propylbenzine et avec la triméthylbenzine :

Propylbenzine (cumène). Éthyle-méthylbenzines. Triméthylbenzines.

Ces groupes alcooliques qui sont ainsi substitués à l'hydrogène de la benzine constituent, suivant l'expression de M. Kekulé, des *chaînes latérales* qui sont greffées pour ainsi dire sur le noyau benzénique ou chaîne principale.

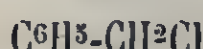
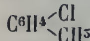
6° Les acides aromatiques proprement dits résultent de la substitution d'un ou de plusieurs groupes carboxyle $CO.OH = CO^2H$ à un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau benzénique :


Benzine. Acide benzoïque. Acide phtalique et isomères. Acide trimésique et isomères. Acide mellique.

7° Isoméries de constitution dans les dérivés substitués de la benzine. — Dans les homologues de la benzine, les substitutions de Cl, Br, OH, AzH^2, CO^2H, à l'hydrogène, peuvent se faire soit dans la chaîne principale, soit dans les chaînes latérales : il en résulte des composés qui sont isomériques les uns avec les autres.

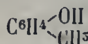
a. En substituant dans le toluène un atome de chlore à un atome d'hydrogène, on obtient deux composés isomériques C^7H^7Cl. Dans l'un le chlore est entré dans la chaîne latérale ; dans l'autre, il est contenu dans le noyau benzénique, comme le groupe CH^3 lui-même :

Toluène. Chlorure de benzyle. Tol e chloré.

b. Les *phénols* résultent de la substitution de (OH) à un atome d'hydrogène du noyau benzénique. Que cette substitution se fasse dans une chaîne latérale, il en résultera un *alcool aromatique* isomérique avec le phénol correspondant :

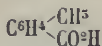


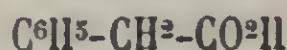


Toluène. Alcool benzylique. Crésol. ou phénol crésylique.

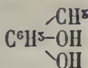
c. La substitution d'un groupe carboxyle CO^2H à un atome d'hydrogène dans le noyau benzénique du toluène $C^6H^5-CH^3$, engendre des acides aromatiques, savoir l'acide toluique et ses isomères; le carboxyle vient-il à se substituer à un atome d'hydrogène dans la chaine latérale CH^3, il en résulte de l'acide alpha-toluique ou phényl-acétique, isomérique avec les acides précédents :

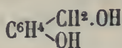

Toluène.


Acides toluiques


Acide phénylacétique

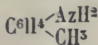
d. Que deux groupes OH se substituent à deux atomes d'hydrogène du toluène dans la chaine principale, il se formera un oxyphénol. Si cette substitution porte à la fois sur l'hydrogène du noyau benzénique et sur celui de la chaine latérale, il en résultera un phénol-alcool :


Orcine.


Saligénine.

e. La substitution du groupe AzH^2 à un atome d'hydrogène (ou de chlore), dans la chaine principale, d'un côté, dans la chaine latérale, de l'autre, donnera lieu à des alcaloïdes isomériques :


Benzylamine.

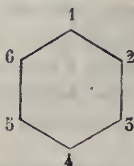

Toluidines.

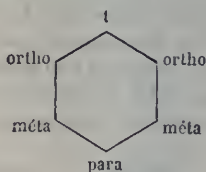
8° Ce n'est pas tout : les chaînes latérales peuvent se greffer à différents endroits sur le noyau benzénique, en se substituant à l'hydrogène uni à tel ou tel atome de carbone. Leurs positions et leurs distances relatives dans ce noyau déterminent de nombreuses isoméries que l'on nomme *isoméries de position* pour les distinguer des *isoméries de constitution* dont on vient de citer de nombreux exemples dans les pages précédentes.

Il est important de faire connaitre le principe de ce nouveau genre d'isoméries.

Isoméries de position dans les dérivés substitués de la benzine. — Dans le schéma hexagonal toutes les places se valent, mais pour l'interprétation des cas d'isomérie dont il s'agit il convient de les marquer et d'assigner pour ainsi dire

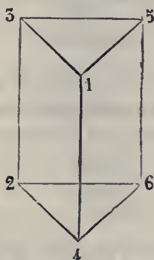
à chaque atome de carbone un rang par rapport à l'un d'eux

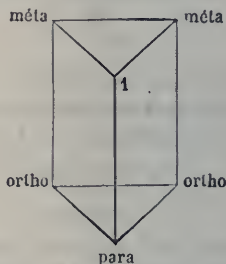




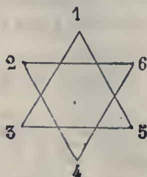
Un atome de carbone occupant la position 1, ses deux voisins immédiats sont, à droite, celui qui est en 2, à gauche, celui qui est en 6. Ces positions 2 et 6 immédiatement voisines de 1 sont dites positions *ortho*. Les positions 3 et 5 sont séparées de 1 par un intervalle à droite et à gauche, c'est-à-dire par 2 et 6. On les désigne sous le nom de position *méta*. Enfin la position 4 diamétralement opposée à 1 est la position *para*. Elle est unique.

Dans le schéma prismatique les positions sont numérotées comme le montrent les figures suivantes :

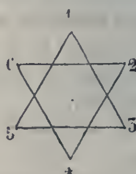




Supposez maintenant que la base inférieure 2,4,6 du prisme restant fixe, la supérieure tourne de 180° et soit projetée sur l'inférieure, il en résultera un polygone étoilé dont les sommets



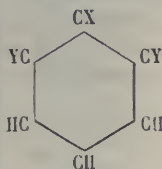
ou

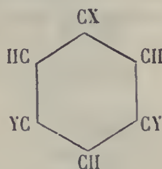


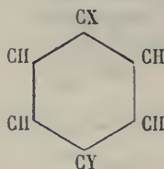
seront précisément numérotés comme les sommets de l'hexagone de

M. Kekulé. Nous nous servirons donc pour représenter les isoméries de position, de la construction hexagonale numérotée comme il vient d'être dit, et dans laquelle les numéros 2,6 désignent les positions *ortho*, les numéros 3,5 les positions *méta*, et le numéro 4 la position *para*.

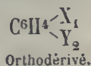
L'expérience a démontré que lorsqu'un seul atome d'hydrogène est remplacé par un autre corps simple ou par un groupe univalent, cette substitution n'engendre qu'un seul produit toujours identique avec lui-même. Il n'en est pas ainsi lorsque la substitution a porté sur deux atomes d'hydrogène. Dans ce cas la théorie prévoit et l'expérience confirme l'existence de trois isomères, pour chaque cas. Et l'isomérie résulte de la position différente de l'un des éléments ou groupes par rapport à l'autre dans l'anneau benzénique. Les cas d'isomérie de position sont représentés par les schémas suivants :



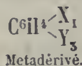




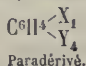
représentent les dérivés bisubstitués de la benzine, savoir :



Orthodérivé.



Metadérivé.

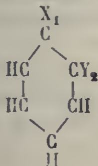


Paradérivé.

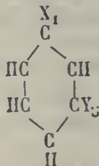
Les symboles X et Y représentent dans ces formules soit des corps simples tels que le chlore, le brome, etc., soit des groupes univalents tels que l'oxhydryle OH, l'azotyle AzO^2, l'amidogène AzH^2, un groupe alcoolique C^nH^{2n+1} (méthyle, éthyle, etc.). Ces cas de substitution étant très importants, nous allons les préciser par quelques exemples.

Isomérie des dérivés bisubstitués de la benzine.

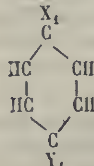
ORTHOSÉRIE.

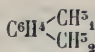


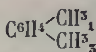
MÉTASÉRIE.

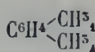


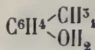
PARASÉRIE.

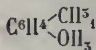


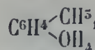

Orthoxylène.

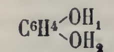

Métaxylène.

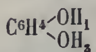

Paraxylène.

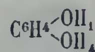

Orthocrésol.

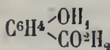

Métacrésol.

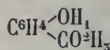

Paracrésol.

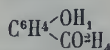

Orthodiphénol
(pyrocatéchine).

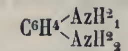

Métadiphénol
(résorcine).

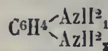

Paradiphénol
(hydroquinone)

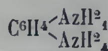

Acide ortho-oxybenzoïque
(salicylique).

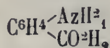

Acide métoxybenzoïque.


Acide paroxybenzoïque

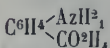

Ortho-phénylène-
diamine.

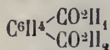

Métaphénylène-
diamine.

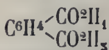

Paraphénylène-
diamine.

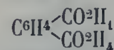

Acide ortho-amidobenzoïque
(anthranilique).


Acide métamido-
benzoïque.


Acide paramido-
benzoïque.


Acide phtalique.


Acide métaphtalique


Acide téréphtalique
(paraphtalique).

Ces indications doivent suffire pour faire comprendre le genre d'isomérie dont il s'agit. Avec les dérivés trisubstitués de la benzine, la théorie prévoit et l'expérience a fait connaître des isomériés encore plus nombreuses que dans les cas précédents, mais nous devons nous borner à indiquer ce point.

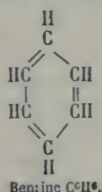
Ajoutons qu'on a rattaché à la benzine deux carbures d'hydrogène fort importants : savoir la naphtaline $C^{10}H^{8}$ et l'anthracène $C^{14}H^{10}$.

La naphtaline résulterait de la soudure de deux noyaux benziques, par l'intermédiaire de deux atomes de carbone, communs aux deux noyaux. (Erlenmeyer.)

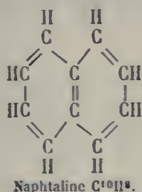
L'anthracène résulterait de la soudure de trois noyaux benziques rivés les uns aux autres, le noyau intermédiaire étant formé par 2 atomes de carbone reliés entre eux et soudant les deux autres noyaux (Graebe.)

Ces idées sont indiquées par les figures suivantes, qui expriment

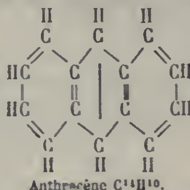
es rapports réciproques entre les atomes de carbone et l'hydro-
ène, mais non leur position réelle dans l'espace. Celle-ci serait
ndiquée plutôt par une forme polyédrique :



Benzine C^6H^6.



Naphtaline $C^{10}H^8$.



Anthracène $C^{14}H^{10}$.

Nous devons nous borner à ces courtes indications pour faire comprendre le principe de la théorie de M. Kekulé, qui embrasse un nombre considérable de combinaisons. Ce sont *les composés aromatiques proprement dits*. Avant de les faire connaître, nous placerons ici une courte description de l'essence de térébenthine et de quelques corps qui s'y rattachent.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE ET ISOMÈRES.

On connaît un très grand nombre de carbures d'hydrogène qui possèdent la composition $C^{10}H^{16}$. Les uns sont des produits naturels qui constituent, en totalité ou en partie, les nombreuses *huiles essentielles*. D'autres sont des produits de l'art.

Parmi les premiers nous citerons les essences de térébenthine, de citron, d'orange, de bergamote, de néroli ou de fleurs d'oranger, de genièvre, de sabine, de lavande, de cubèbe, de copahu, d'élémi, de poivre, de girofle, etc.

Ces essences sont liquides. Quelques-unes d'entre elles sont mélangées avec des corps oxygénés solides qui s'y déposent à la longue et qu'on désignait autrefois sous le nom de *stéaroptènes*.

On les obtient en distillant avec de l'eau les produits végétaux qui les renferment. Bien que le point d'ébullition de ces essences soit compris entre 150 et 200°, elles passent à la distillation avec les vapeurs aqueuses qui les entraînent et se rassemblent, sous forme d'une couche à la surface de l'eau condensée.

Le procédé le plus ordinaire consiste à soumettre les plantes ou parties végétales aromatiques à un courant de vapeur d'eau. Pour cela on les place sur un diaphragme M (*fig.* 129) qu'on fixe

dans le bain-marie d'un alambic ordinaire. On couvre le bain-marie de son chapiteau, on adapte le serpentin, et l'on procède à la distillation en faisant arriver dans le bain-marie un courant de vapeur d'eau par un tube TS'T'', qui y pénètre. La vapeur d'eau

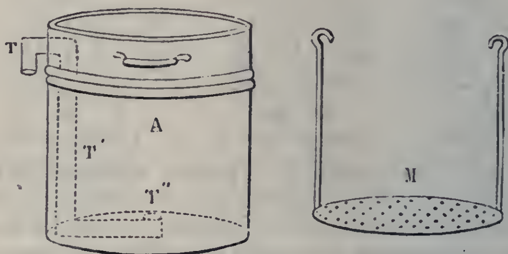
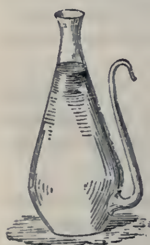


Fig. 129.

entraîne la vapeur de l'huile essentielle qui s'y répand en raison de la tension qu'elle possède à 100°. Les vapeurs mélangées s'élèvent dans le chapiteau et se condensent dans le serpentin. L'eau condensée, ordinairement troublée par les gouttelettes de l'huile essentielle, est reçue dans un récipient particulier qu'on nomme *récipient florentin*. Il présente la forme d'une carafe ordinaire (*fig.* 130), au fond de laquelle vient s'adapter une tubulure qui remonte le long de la carafe et se recourbe en col de cygne, de telle sorte que la tangente à la courbure supérieure rencontre la carafe à quelque distance au-dessous du goulot. On comprend le but de cette ingénieuse disposition. L'eau et l'essence se rassemblent dans la carafe ; l'essence, plus légère, surnage. A mesure que la distillation marche, le niveau du liquide s'élève non-seulement dans la carafe, mais dans la branche latérale, jusqu'au moment où l'eau, qui arrive en grand excès, déborde par le col de cygne et s'écoule seule, l'essence plus légère s'accumulant dans la carafe.


ig. 130.

Parmi les huiles essentielles dont la composition est représentée par la formule $C^{10}H^{16}$, la plus importante est l'essence de térébenthine, qu'on obtient en distillant avec de l'eau la térébenthine du

commerce. La térébenthine est un mélange de résine et d'essence qui s'écoule le long d'entailles qu'on pratique aux troncs d'arbres appartenant aux genres *Pinus*, *Abies*, *Picea*, *Larix*.

Lorsqu'on soumet ce produit résineux à la distillation avec de l'eau, l'essence passe, la résine reste : cette dernière est la *colophane*.

Térébenthène. — La térébenthine de Bordeaux, qui provient du *Pinus maritima* (*Pinus Pinaster*), fournit par distillation avec de l'eau une huile essentielle qui bout à 156° et qui dévie le plan de polarisation à gauche. Densité à 0° = 0,877.

Australène. — L'essence de térébenthine anglaise, qui provient du *Pinus australis*, possède le même point d'ébullition que la précédente, mais dévie le plan de polarisation à droite. Densité à 16° = 0,864. (Berthelot.)

Métamorphoses de l'essence de térébenthine. — 1° Lorsqu'on dirige l'essence de térébenthine en vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle fournit de la benzine, du toluène, du xylène et des carbures supérieurs.

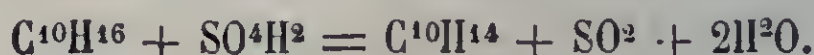
2° Lorsqu'on l'abandonne à l'air, l'essence de térébenthine absorbe peu à peu l'oxygène, jaunit et se résinifie en partie. Cette oxydation lente donne lieu à une production d'ozone dont l'essence se charge (page 57). Elle possède alors des propriétés oxydantes. Il se forme en même temps des acides formique et acétique et une petite quantité de cymène $C^{10}H^{14}$.

3° L'acide azotique concentré oxyde l'essence de térébenthine avec une énergie telle que le mélange peut s'enflammer. Lorsqu'on la soumet à l'ébullition avec de l'acide azotique étendu, il se forme de l'acide téréphtalique $C^6H^4\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\end{cases}$, un des isomères de l'acide phtalique. (Cailliot.)

4° Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps à lui-même un mélange d'alcool, d'acide azotique et d'essence de térébenthine, celle-ci fixe 3 molécules d'eau et se convertit en un corps solide et cristallisé $C^{10}H^{20}O^2+H^2O$, qui est l'*hydrate de terpine*. Chauffé à 100°, cet hydrate perd de l'eau et se convertit en une masse cristalline fusible à 103° et qui est la *terpine*, $C^{10}H^{20}O^2$.

5° Lorsqu'on mélange l'essence de térébenthine avec $\frac{1}{20}$ de son poids d'acide sulfurique concentré et qu'on agite le mélange, elle se convertit en un carbure isomérique, le *térébène*, qui bout

à 156°, et en un carbure polymérique, le *colophène* ou *ditérébène* $C^{20}H^{32}$, qui bout entre 310 et 315°. (H. Deville.) Par suite d'une action réductrice que l'essence de térébenthine exerce sur l'acide sulfurique et qui donne naissance à de l'acide sulfureux et à de l'eau, deux atomes d'hydrogène sont enlevés à la molécule $C^{10}H^{16}$, et il se forme, indépendamment du térébène, une certaine quantité de *cymène* $C^{10}H^{14}$ (Riban) :



$$C^{10}H^{16} + SO^4H^2 = C^{10}H^{14} + SO^2 + 2H^2O.$$

Cette transformation de l'essence de térébenthine en cymène, qui est relativement facile, rattache le térébenthène à ce dernier carbure et par conséquent à la série aromatique.

6° L'essence de térébenthine s'unit au brome à — 20° de façon à former un dibromure $C^{10}H^{16}Br^2$. Chauffé avec de l'aniline, ce dernier corps perd 2HBr et se convertit en cymène $C^{10}H^{14}$. (Oppenheim.) Le même bromure se forme par l'action du brome sur l'hydrate de terpine.

7° Les hydracides se combinent avec l'essence de térébenthine. On connaît trois combinaisons de térèbenthène et d'acide chlorhydrique. Un chlorhydrate solide, $C^{10}H^{16}$,HCl, se dépose de l'essence de térébenthine refroidie et saturée de gaz chlorhydrique. C'est ce qu'on nomme le *camphre artificiel*. Il est lévogyre ou dextrogyre, suivant qu'il a été obtenu avec le térébenthène ou l'australène.

Les cristaux se déposent au milieu d'un liquide coloré et très-acide qui renferme une combinaison liquide de térébenthène et d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on abandonne l'essence de térébenthine pendant un mois avec de l'acide chlorhydrique très-concentré, il se forme un bichlorhydrate $C^{10}H^{16}$,2HCl. Ce corps est solide. Il est identique ou isomérique avec le camphre artificiel d'essence de citron, qu'on obtient en dirigeant du gaz chlorhydrique dans de l'essence de citron.

8° Le protochlorure d'antimoine transforme l'essence de térébenthine en un polymère solide, le tétratérébenthène.

Térébène. — Le térébène, que nous avons mentionné plus haut, bout à 156°, comme son isomère le térébenthène. Il en diffère par l'absence du pouvoir rotatoire; il ne forme pas d'hy-

drate cristallin correspondant à la terpine; il ne fournit jamais de bichlorhydrate. Comme le térébenthène, il donne un monochlorhydrate cristallin lorsqu'on le soumet à l'action du gaz chlorhydrique. (Riban.)

Camphènes. — Lorsqu'on chauffe le camphre artificiel droit ou gauche, de 200° à 220°, avec du stéarate de sodium, on lui enlève HCl et on le transforme en un carbure solide et cristallisable, fusible à 45°, bouillant à 160°. C'est le camphène actif de même sens que le chlorhydrate dont il dérive.

Le stéarate de sodium agit ici comme alcali faible. Lorsqu'on le remplace par du benzoate de sodium, c'est du camphène inactif qui est mis en liberté. Les camphènes ne donnent que des monochlorhydrates sous l'influence du gaz chlorhydrique. (Berthelot.)

Les chlorhydrates de térébenthène, de térébène et de camphène sont isomériques : le premier est presque indécomposable par l'eau à 100°; le deuxième perd tout son acide chlorhydrique par l'action de l'eau bouillante; il en est de même du troisième, seulement ce dernier régénère du camphène solide. (Riban.)

Isotérébenthène. — L'essence de térébenthine chauffée à 300° se transforme en un nouvel isomère actif et lévogyre, l'isotérébenthène, bouillant vers 176°. Densité à 0° = 0,859. En même temps que l'isotérébenthène, il se forme, par l'action de la chaleur sur le térébenthène, du métatérébenthène $C^{20}H^{32}$ bouillant à 360°.

Terpilène. — C'est encore un isomère du térébenthène bouillant à la même température. On l'obtient en enlevant au bichlorhydrate $C^{10}H^{16}.2HCl$ la totalité de son acide chlorhydrique, soit par l'action du sodium (Berthelot), soit par celle de l'aniline. (Lauth et Oppenheim.)

Il est caractérisé par ce fait, qu'il fournit d'emblée un bichlorhydrate sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux et qu'il ne forme pas de monochlorhydrate.

Citrène, $C^{10}H^{16}$. — C'est le carbure d'hydrogène contenu dans l'essence de citron en même temps qu'un corps oxygéné. C'est un liquide incolore doué d'une odeur agréable. Point d'ébullition : 173 à 174°. Densité à 15° = 0,85.

Le citrène s'unit aisément à l'acide chlorhydrique, en donnant un *bichlorhydrate de citrène* $C^{10}H^{16},2HCl$ cristallin, fusible 44°.

CAMPHRE ORDINAIRE OU CAMPHRE DES LAURINÉES.

$C^{10}H^{16}O$

Le camphre existe dans tous les organes du *Laurus Camphora*, arbre de la Chine, du Japon et des îles de la Sonde. Lorsqu'on distille avec de l'eau le bois, préalablement divisé en éclats, le camphre passe et vient se condenser dans de la paille de riz dont on remplit le chapiteau des alambics où l'opération s'exécute. Le produit ainsi récolté sous forme de petits cristaux, est soumis à un raffinage qui consiste à le sublimer dans des matras de verre chauffés sur un bain de sable.

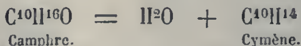
Un camphre identique avec le camphre des laurinées se dépose de l'essence de *Matricaria Parthenium*, lorsqu'on la refroidit : c'est le *camphre de matricaire.*

Le camphre est une matière cristalline demi-transparente. Son odeur est forte et aromatique; sa saveur chaude, amère et brûlante. Il fond à 175° et bout sans altération à 204°. Sa densité est égale à 1,0· à 0°. A la température ordinaire, il possède une tension de vapeur suffisante pour qu'il se sublime spontanément dans les vases où on le conserve.

Le camphre est presque insoluble dans l'eau. Projeté en menus fragments à la surface de ce liquide, il y exécute des mouvements gyratoires. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à droite.

Le camphre est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Voici les principales réactions de ce corps important :

1° Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre ou avec du chlorure de zinc, il perd les éléments de l'eau et se convertit en un carbure d'hydrogène qui est le cymène:



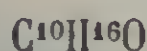
$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} = H^2O + \underset{\text{Cymène.}}{C^{10}H^{14}}$$

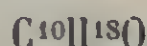
Il se forme en même temps d'autres carbures aromatiques tels que le toluène, le xylène, le mésitylène.

2° Le camphre paraît jouer le rôle d'une aldéhyde. Bien qu'il ne fixe pas directement d'hydrogène, il peut néanmoins se convertir en un composé $C^{10}H^{18}O$ qui est le bornéol ou camphre de Bornéo. Pour cela on le soumet à l'action du sodium. Celui-ci

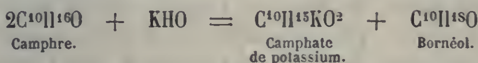
éplace l'hydrogène d'une portion du camphre, avec formation de amphre sodé, et cet hydrogène se porte sur une autre portion. 3aubigny.)

D'après cette réaction, corroborée par la réaction inverse que ous indiquerons plus loin, il paraît exister entre le camphre t le bornéol les mêmes relations qu'entre l'aldéhyde et l'alcool :

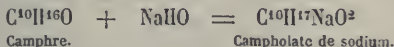

$C^{10}H^{16}O$
Camphre.


$C^{10}H^{18}O$
Bornéol.

3° Chauffé pendant longtemps avec une solution alcoolique de otasse, le camphre se dédouble en un acide et en un alcool qui st le bornéol (Berthelot) :


$$2C^{10}H^{16}O + KHO = C^{10}H^{15}KO^2 + C^{10}H^{18}O$$
Camphre. — Camphate de potassium. — Bornéol.

4° Lorsqu'on dirige la vapeur du camphre sur de la chaux odée, chauffée vers 300°, on obtient le sel de sodium de l'*acide ampholique* (Delalande) :


$$C^{10}H^{16}O + NaHO = C^{10}H^{17}NaO^2$$
Camphre. — Campholate de sodium.

5° Lorsqu'on soumet le camphre à l'action de l'acide hypochlo-eux aqueux, il se convertit en *camphre monochloré* $C^{10}H^{15}ClO$, qui onstitue une masse cristalline incolore, peu soluble dans l'eau, rès-soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 95°.

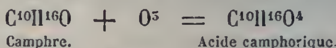
6° Par l'action du brome sur le camphre à 100° ou à 120°, il se orme du *camphre monobromé* $C^{10}H^{15}BrO$ et du camphre bibromé $C^{10}H^{14}Br^2O$. Ces deux corps cristallisent en prismes incolores. Le remier fond à 76°; le second à 114°.

On connaît aussi un bromure de camphre $C^{10}H^{16}OBr^2$. Il se forme ar l'action du brome sur une solution chloroformique de camphre. C'est un corps cristallin qui se décompose spontanément, surtout sous l'influence de la lumière, en se transformant en camphre mo-nobromé et en perdant de l'acide bromhydrique.

7° Le camphre absorbe le gaz chlorhydrique : il se forme une huile que l'eau décompose instantanément, en mettant le camphre en liberté.

L'acide azotique froid le dissout en formant une liqueur oléagi-neuse que l'eau décompose en précipitant le camphre.

8° Lorsqu'on soumet le camphre à l'ébullition avec de l'acid azotique, il s'oxyde et se convertit en acide camphorique :



$$C^{10}H^{16}O + O^3 = C^{10}H^{16}O^4$$

Camphre. Acide camphorique.

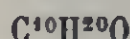
CAMPHRE DE BORNÉO OU BORNÉOL.



$C^{10}H^{18}O$

Ce camphre s'extrait du *Dryobalanops aromatica*, arbre qui cro dans les îles de la Sonde. M. Berthelot l'a obtenu en faisant réag la potasse alcoolique sur le camphre ordinaire. (Voir page 707 Le bornéol se présente en petits cristaux incolores, transparent friables. Son odeur rappelle à la fois celle du camphre ordinair et celle du poivre. Sa saveur est brûlante. Il fond à 198°. Il bo à 212°. Il dévie le plan de polarisation à droite. Insoluble dar l'eau, il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Trai à froid par l'acide azotique fumant, il perd H^2 et se convertit e camphre des laurinées $C^{10}H^{16}O$.

MENTHOL OU CAMPHRE DE MENTHE.

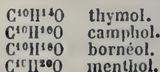


$C^{10}H^{20}O$

C'est la partie solide de l'huile essentielle de menthe (*Menth piperita*), où il est mélangé avec un carbure térébique $C^{10}H^{16}$. Il s dépose en cristaux par le refroidissement de l'essence de menthe

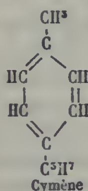
Le menthol se présente en cristaux incolores fusibles à 36°. I bout à 213°. Il dévie le plan de polarisation à gauche. Les réactif déshydratants ainsi que l'anhydride phosphorique et le chlorur de zinc le convertissent en *menthène* $C^{10}H^{18}$, liquide bouillant à 165°

Les camphres que nous venons d'étudier peuvent être rattaché au cymène et aux oxycymènes, le thymol et le carvacrol, que nou décrirons plus loin. Aussi bien le thymol, qui est un phénol pro prement dit. a-t-il été nommé *camphre de thym*, en raison d'un certaine analogie avec les camphres proprement dits. Il ne diffèr du camphol que par deux atomes d'hydrogène en moins et form le premier terme de la série suivante :

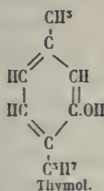


$C^{10}H^{14}O$	thymol.
$C^{10}H^{16}O$	camphol.
$C^{10}H^{18}O$	bornéol.
$C^{10}H^{20}O$	menthol.

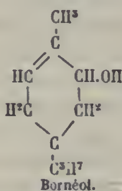
M. Kekulé a rattaché le camphol et le bornéol au cymène, carbure d'hydrogène aromatique qui constitue la méthyle-propyle-benzine $C^6H^4\langle^{CH^3}_{C^3H^7}$. Les schémas suivants montrent ces analogies :



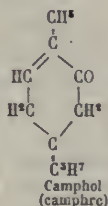
Cymène



Thymol.

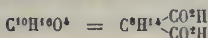


Bornéol.



Camphol (camphre)

ACIDE CAMPHORIQUE.

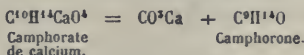


$$C^{10}H^{16}O^4 = C^8H^{14}\langle^{CO^2H}_{CO^2H}$$

Pour obtenir cet acide qui est connu depuis longtemps, on soumet le camphre à une longue ébullition avec l'acide nitrique étendu. Le camphre qui surnage d'abord, sous forme d'un liquide oléagineux, finit par disparaître, et l'acide camphorique se dépose par le refroidissement de la liqueur. Pour le purifier, on le dissout dans un alcali et l'on précipite la solution par l'acide chlorhydrique.

L'acide camphorique se dépose de l'eau chaude sous forme de lamelles incolores. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout assez facilement dans l'alcool. Il fond à 187°. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il perd de l'eau et se convertit en anhydride camphorique $C^8H^{14}\langle^{CO}_{CO}\rangle O$ qui se sublime en aiguilles brillantes fusibles à 217°.

L'acide camphorique est un acide bibasique. Son sel de calcium fournit par la distillation la camphorone $C^9H^{14}O$, liquide bouillant à 208° :



$$C^{10}H^{14}CaO^4 = CO^3Ca + C^9H^{14}O$$

Camphorate de calcium. — Camphorone.

BENZINE ET DÉRIVÉS.

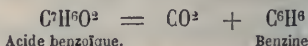
BENZINE.



C^6H^6

Ce corps important a été découvert en 1825 par Faraday. Mit-

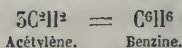
scherlich l'a obteuu en chauffant l'acide benzoïque avec un excès de chaux :



$$C^7H^6O^2 = CO^2 + C^6H^6$$
Acide benzoïque. Benzine

On le retire aujourd'hui, en quantités immenses, du goudron de houille en soumettant ce dernier à la distillation. Les produits les plus volatils renferment un mélange de carbures benzéniques qu'on sépare par distillation fractionnée. Ce qui passe au-dessous de 85° est principalement de la benzine. Celle-ci cristallise lorsqu'on refroidit à — 5° le liquide qui a passé entre 80 et 85°. On recueille les cristaux, et on les sépare par expression des produits demeurés liquides. Fondus ils représentent la benzine pure.

M. Berthelot a formé de la benzine en chauffant l'acétylène à une température voisine du rouge sombre :



$$3C^2H^2 = C^6H^6$$
Acétylène. Benzine.

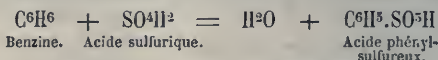
La benzine est un liquide incolore, fortement réfringent. A 0°, elle se prend en cristaux qui fondent à 5°,5. Elle bout à 89°,5. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Elle est inflammable et brûle avec une flamme brillante et fuligineuse.

Lorsqu'on fait passer la benzine en vapeurs à travers un tube chauffé au rouge, elle donne du diphényle (page 712):



$$2C^6H^6 = C^6H^5\text{-}C^6H^5 + H^2$$
Benzine. Diphényle.

Lorsqu'on agite pendant longtemps la benzine avec de l'acide sulfurique fumant ou même de l'acide sulfurique ordinaire, elle s'y dissout pour former de l'acide phénylsulfureux :



$$C^6H^6 + SO^4H^2 = H^2O + C^6H^5.SO^3H$$
Benzine. Acide sulfurique. Acide phényl-sulfureux.

Chauffée pendant 24 heures de 275 à 280° avec 80 à 100 p. d'acide iodhydrique concentré, la benzine se convertit en hexane C^6H^{14}, en même temps que de l'iode est mis en liberté.

La benzine réagit sur les aldéhydes en présence de l'acide sulfurique : de l'eau est éliminée et il se forme des carbures plus complexes (A. Baeyer). Ainsi avec l'aldéhyde formique ou son dérivé, le méthylal, il se forme du diphénylméthane, c'est-à-dire du méthane

dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 groupes phényliques :



$$CH^2O + 2C^6H^6 = CH^2(C^6H^5)^2 + H^2O$$

Aldéhyde formique. — Diphényl-méthane.

DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS DE LA BENZINE.

Lorsqu'on soumet la benzine à l'action du chlore ou du brome, on obtient deux espèces de dérivés, savoir : 1° des produits d'addition, 2° des produits de substitution.

Produits d'addition. — Deux, quatre, six atomes de chlore peuvent se fixer sur la benzine pour former les composés suivants :

Bichlorure de benzine..........	$C^6H^6Cl^2$
Tétrachlorure de benzine.......	$C^6H^6Cl^4$
Hexachlorure de benzine.......	$C^6H^6Cl^6$

Ce dernier se forme facilement lorsqu'on soumet la benzine à l'action d'un excès de chlore au soleil. L'hexachlorure de benzine cristallise en lamelles brillantes. Il existe un hexabromure correspondant. Soumis à l'action de la potasse bouillante l'hexachlorure de benzine perd trois molécules d'acide chlorhydrique et se convertit en benzine trichlorée :



$$C^6H^6Cl^6 = 3HCl + C^6H^3Cl^3.$$

Produits de substitution.— Ils sont nombreux et présentent des cas intéressants d'isomérie. Seuls les dérivés monosubstitué, pentasubstitué et hexasubstitué n'ont pas d'isomères.

Benzine monochlorée ou *chlorure de phényle*, C^6H^5Cl. — On la prépare en dirigeant un courant de chlore dans de la benzine en présence d'une petite quantité d'iode. Elle se forme aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur le phénol :



$$C^6H^5.OH + PhCl^5 = HCl + PhOCl^3 + C^6H^5Cl.$$

De là le nom de chlorure de phényle.

Liquide incolore, très réfringent, doué d'une odeur agréable, bouillant à 132°.

Benzines dichlorées $C^6H^4Cl^2$. On en connaît trois, savoir :

Le dérivé ortho $C^6H^4<^{Cl_1}_{Cl_2}$ liquide et bouillant à 179°

Le dérivé méta $C^6H^4<^{Cl_1}_{Cl_3}$ liquide et bouillant à 172°.

Le dérivé para $C^6H^4<^{Cl_1}_{Cl_4}$ fusible à 56° et bouillant à 173°.

Parmi les autres dérivés chlorés de la benzine nous mentionnerons la benzine perchlorée C^6Cl^6, qui se forme lorsqu'on dirige des vapeurs de chloroforme ou de perchlorure de carbone CCl^4 à travers une tube chauffé au rouge.

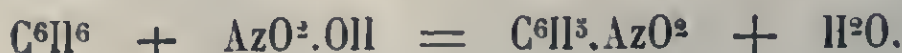
C'est un corps solide, cristallisable, fusible à 222°, bouillant à 332°. On le nommait autrefois *chlorure de carbone de Julin.*

Benzine monobromée.— On obtient la benzine monobromée C^6H^5Br en mélangeant la benzine et le brome dans le rapport de 1 molécule de l'hydrocarbure pour 2 atomes de brome, et en abandonnant le mélange à lui-même pendant huit jours, à la température ordinaire. On lave ensuite le tout à l'eau, puis à la potasse, et l'on distille. La benzine monobromée bout de 152 à 154°. Lorsqu'on la fait chauffer avec du sodium, elle lui cède son brome, et l'on obtient le carbure d'hydrogène $C^{12}H^{10} = C^6H^5\text{-}C^6H^5$, qu'on désigne sous le nom de *diphényle.*

Benzines dibromées. — On en connaît trois modifications. Le dérivé para $C^6H^4<^{Br_1}_{Br_4}$ se forme facilement par l'action d'un excès de brome sur la benzine. Il cristallise en beaux prismes fusibles à 89°. Point d'ébullition 218°.

DÉRIVÉS NITROGÉNÉS DE LA BENZINE.

Nitrobenzine, $C^6H^5.AzO^2$. — Pour préparer ce corps on verse de la benzine, par petites portions, dans de l'acide azotique fumant, bien refroidi. En ajoutant de l'eau au mélange on détermine la séparation d'une huile dense, colorée, qu'on sépare et qu'on purifie par distillation :



$$C^6H^6 + AzO^2.OH = C^6H^5.AzO^2 + H^2O.$$

La nitrobenzine est un liquide jaunâtre, doué d'une odeur pro-

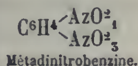
noncée d'amandes amères. Elle bout à 205° et se solidifie à + 3°. On l'emploie, en parfumerie, sous le nom d'*essence de Mirbane.*

Sous l'influence d'agents réducteurs, tels que l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, l'étain et l'acide chlorhydrique, la limaille de fer et l'acide acétique, la nitrobenzine se convertit en aniline ou phénylamine :



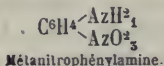
$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5.AzO^2} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5.AzH^2}$$

Dinitrobenzines, $C^6H^4{<}^{AzO^2}_{AzO^2}$. — Elles existent sous trois modifications isomériques qui se forment lorsqu'on traite la benzine par un mélange, employé en grand excès, d'acide azotique et d'acide sulfurique. On sépare le produit par l'eau et on le purifie par cristillisation dans l'alcool. La métadinitrobenzine cristallise d'abord. Elle se présente en longues aiguilles incolores, fusibles à 89°,9. Les agents réducteurs la transforment successivement en nitrophénylamine et en phénylène-diamine :



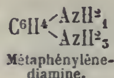
$$C^6H^4{<}^{AzO^2{}_1}_{AzO^2{}_3}$$

Métadinitrobenzine.



$$C^6H^4{<}^{AzH^2{}_1}_{AzO^2{}_3}$$

Métanitrophénylamine.



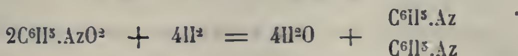
$$C^6H^4{<}^{AzH^2{}_1}_{AzH^2{}_3}$$

Métaphénylène-diamine.

COMPOSÉS AZOÏQUES DÉRIVÉS DE LA BENZINE.

Indépendamment de l'aniline on connait d'autres produits de de réduction de la nitrobenzine, lesquels offrent une grande importance parce qu'ils sont devenus le type de nombreux composés analogues. Mitscherlich en a fait connaître le premier en 1834 sous le nom d'azobenzide ou d'azobenzol.

Azobenzol, $C^{12}H^{10}Az^2$. — On l'obtient en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution alcoolique de nitrobenzine :



$$2C^6H^5.AzO^2 + 4H^2 = 4H^2O + \begin{matrix} C^6H^5.Az \\ C^6H^5.Az \end{matrix}$$

L'azobenzol forme de gros cristaux rouges fusibles à 66°,5. Il bout à 293°. Peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Azoxybenzol, $C^{12}H^{10}Az\,O$. — Zinin a fait connaître ce corps, qui est un produit de réduction incomplète de la nitrobenzine. Il prend

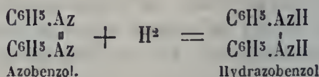
naissance par l'ébullition d'une solution alcoolique de potasse additionnée de nitrobenzine. L'alcool est oxydé dans ces conditions, par l'oxygène du groupe AzO^2 :



$$2C^6H^5.AzO^2 + 3H^2 = 3H^2O + \begin{matrix} C^6H^5.Az \\ | \\ C^6H^5.Az \end{matrix} > O$$

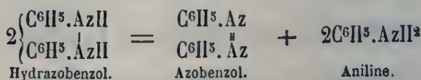
L'azoxybenzol cristallise en longues aiguilles, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau. Il fond à 36° et se décompose par la distillation. Chauffé avec de la limaille de fer il se convertit en azobenzol.

Hydrazobenzol, $C^{12}H^{12}Az^2$. — Les agents réducteurs tels que l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique, le chlorure stanneux (étain et acide chlorhydrique) convertissent l'azobenzol en hydrazobenzol :



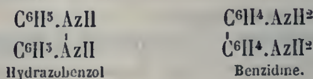
$$\underset{\text{Azobenzol.}}{\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ \| \\ C^6H^5.Az \end{matrix}} + H^2 = \underset{\text{Hydrazobenzol}}{\begin{matrix} C^6H^5.AzH \\ | \\ C^6H^5.AzH \end{matrix}}$$

Ce dernier corps cristallise en lames fusibles à 131°, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Soumis à la distillation sèche, l'hydrazobenzol se convertit en azobenzol et en aniline :



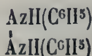
$$2\underset{\text{Hydrazobenzol.}}{\left\{\begin{matrix} C^6H^5.AzH \\ | \\ C^6H^5.AzH \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Azobenzol.}}{\begin{matrix} C^6H^5.Az \\ \| \\ C^6H^5.Az \end{matrix}} + \underset{\text{Aniline.}}{2C^6H^5.AzH^2}$$

Par l'action des acides l'hydrazobenzol se convertit en un isomère basique, la benzidine :



$$\underset{\text{Hydrazobenzol}}{\begin{matrix} C^6H^5.AzH \\ | \\ C^6H^5.AzH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Benzidine.}}{\begin{matrix} C^6H^4.AzH^2 \\ | \\ C^6H^4.AzH^2 \end{matrix}}$$

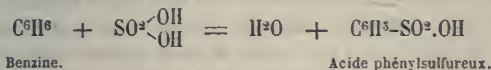
L'hydrazobenzol peut être envisagé comme dérivant du corps $\begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}$ qu'on nomme *hydrazine* et qui ne serait autre chose que le radical amidogène AzH^2 uni à lui-même. L'hydrazobenzol est une *diphényle-hydrazine :*



$$\begin{matrix} AzH(C^6H^5) \\ | \\ AzH(C^6H^5) \end{matrix}$$

DÉRIVÉ SULFONÉ DE LA BENZINE OU ACIDE PHÉNYLSULFUREUX.

On désigne sous le nom d'acides sulfonés ou sulfoniques des cides formés par substitution d'un ou de plusieurs groupes $SO^2.OH$ à un ou plusieurs atomes d'hydrogène benzénique. Cet hydrogène exerce, en effet, une action réductrice sur l'acide sulfurique, auquel il enlève un groupe oxhydrile pour former de l'eau ; le reste sulfurique ($SO^2.OH$) se substitue alors à l'hydrogène enlevé. Ainsi l'acide phénylsulfureux ou benzolsulfonique prend naissance en vertu de la réaction suivante :



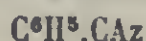
$$C^6H^6 + SO^2{<}^{OH}_{OH} = H^2O + C^6H^5\text{-}SO^2.OH$$

Benzine. Acide phénylsulfureux.

Pour le préparer, on chauffe pendant quelque temps un mélange de parties égales de benzine et d'àcide sulfurique concentré, on étend de beaucoup d'eau et l'on sature par le carbonate de baryum. La solution concentrée fournit un sel de baryum $(C^6H^5\text{-}SO^2O)^2Ba + H^2O$ qui cristallise en lames nacrées, l'acide phénylsulfureux, qu'on peut séparer du sel précédent à l'aide de l'acide sulfurique cristallisé (avec 1 mol. H^2O) en petites lames solubles dans l'eau et l'alcool. Fondu avec un excès de potasse, il donne du phénol (page 717).

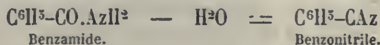
CYANOBENZINE.

(CYANURE DE PHÉNYLE, BENZONITRILE.)



$C^6H^5.CAz$

Ce corps prend naissance dans diverses réactions, particulièrement dans la distillation sèche de l'acide hippurique, et par la déshydratation de la benzamide sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre :



$$C^6H^5\text{-}CO.AzH^2 - H^2O = C^6H^5\text{-}CAz$$

Benzamide. Benzonitrile.

C'est une huile incolore qui bout à 191°. Chauffée avec les alcalis, elle se convertit en acide benzoïque et en ammoniaque :



$$C^6H^5\text{-}CAz + 2H^2O = C^6H^5\text{-}CO^2H + AzH^3$$

Benzonitrile Acide benzoïque.

PHÉNOL OU HYDRATE DE PHÉNYLE.


$$C^6H^6O = C^6H^5.OH$$

Ce corps est à la benzine ce que l'esprit de bois est au gaz des marais :

CH^4 Gaz des marais.	$CH^3\,OH$ Hydrate de méthyle
C^6H^6 Benzine.	$C^6H^5.OH$ Hydrate de phényle

Il a été découvert dans le goudron de houille par Runge, qui l'avait nommé *acide carbolique.* Laurent a démontré qu'il joue le rôle d'un alcool. De fait, il offre des points de ressemblance avec les alcools monoatomiques. Il s'en écarte par son caratère acide, qui lui a fait donner quelquefois le nom d'*acide phénique.*

Préparation. — L'industrie le retire en grandes quantités du goudron de houille, dont on le sépare par distillation. Pour cela, on recueille à part ce qui passe de 150 à 200°; on mêle le liquide distillé avec une solution saturée de potasse ou de soude caustique, à laquelle on ajoute de la potasse ou de la soude solide. Il se forme du phénate de potassium ou de sodium cristallin. On le dissout dans l'eau bouillante : on sépare l'huile insoluble qui surnage, et l'on neutralise la solution alcaline par l'acide chlorhydrique. Le phénol se sépare ; on le lave avec une petite quantité d'eau, on le déshydrate sur le chlorure de calcium et on le rectifie. On refroidit le produit distillé à — 10° et on laisse égoutter à l'abri du contact de l'air les cristaux qui se sont déposés.

Formation artificielle. — On peut former le phénol artificiellement avec la benzine, à l'aide d'un procédé qui peut s'appliquer à la préparation de tous les phénols. Il consiste à traiter la benzine par l'acide sulfurique fumant ou même l'acide sulfurique ordinaire. Il se forme de l'acide phénylsulfureux (page 715). On étend d'eau pour séparer l'excès du carbure d'hydrogène, et on neutralise la solution par la craie : il se forme du phénylsulfite de calcium soluble et du sulfate insoluble. Le phénysulfite de calcium est converti en phénylsulfite de sodium par double décomposition avec le carbonate de sodium. Après évaporation et dessiccation, le phénylsulfite de sodium est fondu, au creuset d'argent, avec un excès de potasse caustique: il se forme du sulfite alcalin et le phénol entre en

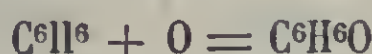
combinaison avec l'excès d'alcali. On reprend par l'eau, et l'on décompose la solution alcaline par l'acide chlorhydrique. Le phénol se sépare; on le dessèche et on le purifie par distillation. (Dusart, Wurtz, Kekulé.)

La décomposition du phénylsulfite de sodium ou de potassium par la potasse est exprimée par l'équation suivante :



$$\underset{\text{Phénylsulfite de potassium.}}{C^6H^5.SO^3K} + KHO = \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + \underset{\text{Sulfite de potassium.}}{SO^3K^2}$$

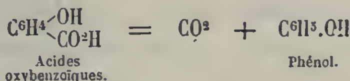
2° Voici une synthèse très-simple du phénol. En présence du chlorure d'aluminium, la benzine absorbe de l'oxygène pour se convertir en phénol :



$$C^6H^6 + O = C^6H^6O$$

Cette réaction est une des applications les plus inattendues et les plus intéressantes de la méthode générale de synthèse, découverte par MM. Friedel et Crafts (voir page 739).

3° Le phénol se forme par la distillation sèche des acides oxybenzoïques (page 752) :



$$\underset{\text{Acides oxybenzoïques.}}{C^6H^4{<}^{OH}_{CO^2H}} = CO^2 + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH}$$

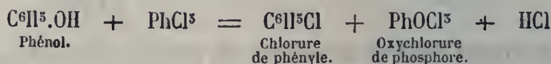
Propriétés du phénol.— Le phénol est solide. Parfaitement pur, il cristallise en longs prismes incolores fusibles à 42°. Il bout à 183°. Sa densité à 0° est = 1,084. Son odeur est particulière, sa saveur brûlante. Il est vénéneux et antiseptique. Très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique, il se dissout dans 15 parties d'eau à 20°. Sa solution est colorée en violet foncé par les sels ferriques. L'eau de brome y forme, même lorsqu'elle est très-étendue, un précipité jaune de tribromophénol. Un copeau de sapin, imprégné d'acide chlorhydrique et qu'on y trempe, se colore en bleu à l'air.

Le phénol, bien que neutre au papier de tournesol, forme avec les alcalis des combinaisons définies. Lorsqu'on y ajoute une solution très-concentrée de potasse, on obtient une masse cristalline qui constitue le phénate de potassium, $C^6H^5.OK$.

Le même corps se forme, avec dégagement d'hydrogène, par l'action du potassium sur le phénol.

La solubilité du phénol dans les lessives alcalines est mise à profit lorsqu'on veut séparer ce corps des huiles neutres qui l'accompagnent. Elle constitue une propriété générale des phénols et met en évidence le caractère légèrement acide de ces composés.

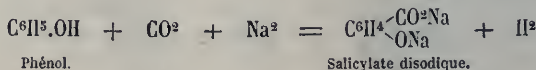
Le perchlorure de phosphore convertit le phénol en chlorure de phényle identique avec la benzine chlorée (page 711) :



$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + PhCl^5 = \underset{\text{Chlorure de phényle.}}{C^6H^5Cl} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3} + HCl$$

L'hydrogène du radical phényle, C^6H^5, peut être remplacé facilement dans le phénol par du chlore, du brome et des groupes divers, tels que AzO^2, AzO, AzH^2, SO^3H, etc. Ces dérivés substitués s'obtiennent tantôt directement, comme les nitrophénols, tantôt par des procédés indirects (voir page 720).

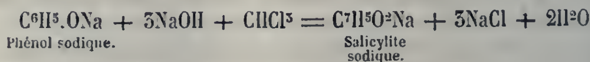
Sous l'influence du sodium, le phénol fixe directement le gaz carbonique pour former de l'acide salicylique (voir page 751):



$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + CO^2 + Na^2 = \underset{\text{Salicylate disodique.}}{C^6H^4{<}^{CO^2Na}_{ONa}} + H^2$$

Voici une réaction remarquable du phénol qui a été signalée par MM. Reimer et Tiemann :

Lorsqu'on le chauffe avec du chloroforme et un excès de soude, dans le rapport de 1 molécule des 2 premiers corps et de 4 molécules d'alcali, il se convertit en aldéhyde salicylique (hydrure de salicyle):



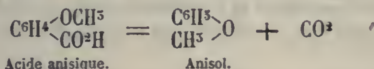
$$\underset{\text{Phénol sodique.}}{C^6H^5.ONa} + 3NaOH + CHCl^3 = \underset{\text{Salicylite sodique.}}{C^7H^5O^2Na} + 3NaCl + 2H^2O$$

Le corps $C^7H^5O^2Na = C^6H^4{<}^{ONa}_{CHO}$ est le composé sodique de l'aldéhyde salicylique. Par l'action de l'acide chlorhydrique, il se convertit en ce corps.

ÉTHERS DU PHÉNOL.

Oxyde de phényle, $(C^6H^5)^2O$. — Ce corps se forme, entre autres produits, par la distillation sèche du benzoate de cuivre. Il cristallise en longues aiguilles, fusibles à 28°. Il bout à 246°. Très-soluble dans l'alcool et dans l'eau. Irréductible par le zinc et par l'acide iodhydrique.

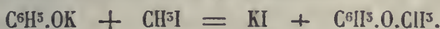
Oxyde de méthyle et de phényle, anisol, $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>O$. — On l'a obtenu d'abord par la distillation de l'acide anisique (page 754), avec la chaux ou la baryte :



$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup OCH^3\\ \diagdown CO^2H\end{matrix} = \begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}>O + CO^2$$

Acide anisique. Anisol.

On l'obtient plus facilement, par synthèse, en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le phénate de potassium :

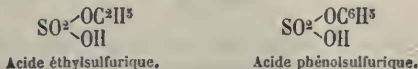


$$C^6H^5.OK + CH^3I = KI + C^6H^5.O.CH^3.$$

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée, insoluble dans l'eau. Densité à 15° = 0,991. Point d'ébullition, 152°.

Oxyde d'éthyle et de phényle, phénétol, $\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}>O$. — Liquide doué d'une odeur aromatique, bouillant à 172°, qu'on obtient par un procédé analogue à celui qui vient d'être indiqué pour l'anisol.

Acide phénolsulfurique. — Parmi les éthers composés du phénol, nous ne mentionnerons ici que l'acide phénolsulfurique, qui est l'analogue de l'acide éthylsulfurique :



$$SO^2\begin{matrix}\diagup OC^2H^5\\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad SO^2\begin{matrix}\diagup OC^6H^5\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Acide éthylsulfurique. Acide phénolsulfurique.

Cet acide n'est pas connu à l'état de liberté. Son sel de potassium se forme lorsqu'on chauffe du phénate de potassium avec du pyrosulfate, $S^2O^7K^2$, en solution aqueuse. Il existe dans l'urine des herbivores. Le phénol ingéré se retrouve dans l'urine, à l'état de phénolsulfate de potassium (Baumann).

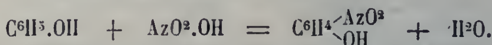
DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DU PHÉNOL.

Parmi les nombreux dérivés du phénol, résultant de la substitution de divers éléments ou groupes à l'hydrogène du phényle, nous ne pourrons décrire ici que quelques dérivés nitrogénés et sulfonés.

MONONITROPHÉNOLS.


$$C^6H^4{<}^{AzO^2}_{OH}$$

On connaît trois mononitrophénols isomériques. Deux d'entre eux, le paranitrophénol et l'orthonitrophénol, se forment par l'action de l'acide azotique étendu sur le phénol :

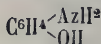

$$C^6H^5.OH \quad + \quad AzO^2.OH \quad = \quad C^6H^4{<}^{AzO^2}_{OH} \quad + \quad H^2O.$$

L'*orthonitrophénol* cristallise en gros prismes jaunes, peu solubles dans l'eau. Il est facilement entraîné par la vapeur d'eau. Il fond à 45° et bout à 214°.

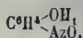
Le *métanitrophénol* est en cristaux jaunes assez solubles dans l'eau, fusibles à 96°. Il n'est pas entraîné par la vapeur d'eau.

Le *paranitrophénol* se dépose de l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, fusibles à 114° et qui rougissent à l'air.

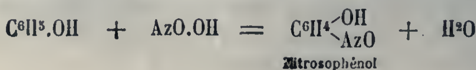
Par l'action de l'hydrogène naissant, dégagé par l'étain et l'acide chlorhydrique, les nitrophénols se convertissent en amido-phénols :


$$C^6H^4{<}^{AzH^2}_{OH}$$

NITROSOPHÉNOL.


$$C^6H^4{<}^{OH_1}_{AzO_4}$$

Lorsqu'on traite le phénol par l'azotite de potassium et l'acide acétique, on le convertit en nitrosophénol. La réaction est analogue à celle qui donne naissance au nitrophénol, le groupe nitrosyle AzO prenant la place d'un atome d'hydrogène benzénique :


$$C^6H^5.OH \quad + \quad AzO.OH \quad = \quad \underset{\text{Nitrosophénol}}{C^6H^4{<}^{OH}_{AzO}} \quad + \quad H^2O$$

Le nitrosophénol est solide et cristallise du sein de l'eau chaude en aiguilles fines incolores. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, avec une couleur vert clair. Il brunit à l'air. Il détone de 110 à 120°.

TRINITROPHÉNOL OU ACIDE PICRIQUE.



$$C^6H^2(AzO^2)^3.OH$$

Lorsqu'on fait bouillir le phénol avec de l'acide azotique concentré, il se convertit en acide *trinitrophénique :*



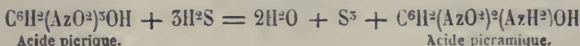
$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + 3AzO^2.OH = 3H^2O + \underset{\text{Acide trinitrophénique}}{C^6H^2(AzO^2)^3.OH}$$

Ce corps, connu depuis longtemps, est généralement désigné sous le nom d'*acide picrique.* Il se dépose de l'eau bouillante sous forme de lames cristallines, d'un jaune citron, peu solubles dans l'eau froide. Sa saveur est très-amère. Il possède les caractères d'un acide, l'introduction des trois groupes AzO^2 dans la molécule ayant exalté les propriétés acides de l'hydrogène phénolique, c'est-à-dire de l'hydrogène du groupe OH. Il forme avec les bases des sels cristallisables, colorés en jaune, et qui détonent avec violence lorsqu'on les chauffe.

Le *picrate de potassium*, $C^6H^2(AzO^2)^3.OK$, cristallise en longues aiguilles jaunes, solubles dans 14 parties d'eau bouillante et dans 250 parties d'eau à 15°. Ce sel détone avec une forte explosion par la chaleur ou par le choc.

Sous l'influence des agents réducteurs énergiques (iode et phosphore en présence de l'eau, zinc et acide chlorhydrique), le trinitrophénol subit une réduction complète et se convertit en triamidophénol, $C^6H^2(AzH^2)^3.OH$. Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré il subit une réduction partielle et se convertit en acide picramique

Acide picramique. — Pour le préparer, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique d'acide picrique saturée d'ammoniaque : il se sépare du soufre, et l'acide picrique se convertit en acide *picramique* (A. Girard) :



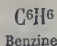
$$\underset{\text{Acide picrique.}}{C^6H^2(AzO^2)^3OH} + 3H^2S = 2H^2O + S^3 + \underset{\text{Acide picramique.}}{C^6H^2(AzO^2)^2(AzH^2)OH}$$

On le voit, l'hydrogène sulfuré réduit l'acide picrique partiellement : un des trois groupes AzO^2 que ce dernier renferme se convertit, par l'effet de cette réduction, en un groupe AzH^2. De fait, l'acide picramique est de l'acide dinitro-amido-phénique, c'est-à-dire du phénol dans lequel 2 atomes d'hydrogène se trouvent remplacés par 2 groupes AzO^2 et un troisième atome d'hydrogène par un groupe AzH^2.

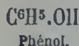
L'acide picramique se dépose en belles aiguilles rouges lorsqu'on ajoute de l'acide acétique à la solution aqueuse chaude de son sel ammoniacal.

ACIDES SULFONIQUES DU PHÉNOL.

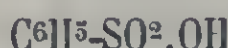
Ces corps sont au phénol ce que l'acide phénylsulfureux est à la benzine



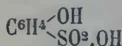
Benzine



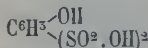
Phénol.



Acide benzolsulfonique (phénylsulfureux).



Acides phénolsulfoniques (phénolsulfureux).



Acides phénoldisulfoniques (phénoldisulfureux).

Acides phénolsulfureux, $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ SO^2OH. \end{cases}$ — Ces acides existent sous trois modifications isomériques comme tous les dérivés bisubstitués de la benzine. Lorsqu'on dissout le phénol dans l'acide sulfurique concentré, on donne naissance aux acides ortho et paraphénolsulfureux. Le premier se forme de préférence à la température ordinaire et se convertit facilement en le second lorsqu'on chauffe. Pour les séparer de l'excès d'acide sulfurique, on sature par la craie, on sépare le sulfate de calcium par le filtre et l'on décompose la solution filtrée par le carbonate de potassium. La solution étant évaporée, le paraphénolsulfite de potassium cristallise le premier en lames hexagonales; l'orthophénolsulfite cristallise ensuite, avec deux molécules d'eau, sous forme d'aiguilles très solubles dans l'eau.

Ce dernier sel, chauffé avec un excès de potasse, se convertit en pyrocatéchine :

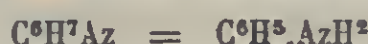


$$C^6H^4 \begin{matrix} OK \\ SO^3.OK \end{matrix} + 2KOH = SO^3K^2 + H^2O + C^6H^4 \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$$

Combinaison potassique de la pyrocatéchine.

L'acide *métaphénolsulfureux* a été isolé pareillement. Il cristallise en fines aiguilles renfermant deux molécules d'eau. Il fournit de la résorcine lorsqu'on le chauffe avec un excès de potasse.

ANILINE OU PHÉNYLAMINE.



$$C^6H^7Az = C^6H^5.AzH^2$$

L'aniline a été signalée par Unverdorben en 1826 parmi les produits de la distillation de l'indigo et a été retirée en 1834 du goudron de houille par Runge. Elle est préparée aujourd'hui artificiellement, d'après un procédé découvert par Zinin. Ce procédé consiste à convertir la benzine en nitrobenzine, et à soumettre ce corps à l'action d'agents réducteurs (p. 715).

Pour faire cette réduction, on emploie avec avantage le fer et l'acide acétique (Béchamp.)

Propriétés. — L'aniline est un liquide incolore, mobile, fortement réfringent, doué d'une odeur particulière, désagréable, et d'une saveur âcre et brûlante. Elle est un peu plus dense que l'eau. Son point d'ébullition est situé à 184°,4. Sa densité à 0° est = 1,036. Parfaitement pure, elle se prend à froid en une masse solide qui fond à — 8°.

Exposée à l'air, elle brunit et finit par se résinifier.

L'aniline est presque insoluble dans l'eau. Elle se mêle, en toutes proportions, avec l'alcool, l'éther, les huiles grasses, les huiles volatiles.

Elle ne bleuit pas le papier de tournesol rouge. Elle possède néanmoins le caractère d'un alcaloïde, car elle forme avec les acides des sels bien définis.

Expériences. — 1° Qu'on ajoute à de l'aniline un azotate et de l'acide sulfurique, il se produit une coloration rouge.

2° Qu'on verse quelques gouttes d'aniline dans un excès d'acide sulfurique et qu'on ajoute au liquide une très petite quantité de bi-

chromate de potassium, il se développe aussitôt une magnifique coloration bleue qui passe au violet par l'addition de l'eau.

3° Une solution de chlorure de chaux ajoutée à de l'aniline fait naître une belle coloration violette.

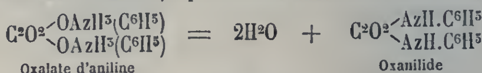
4° Lorsqu'on chauffe la solution d'un sel d'aniline avec du chlorate de cuivre, il se développe une couleur noire intense. (Ch. Lauth.)

Ces réactions ont été mises à profit dans l'industrie pour la préparation de matières colorantes d'une richesse et d'une pureté incomparables. La plus importante de ces matières est la *rosaniline* ou *fuchisne*, que nous signalons plus loin.

Sels d'aniline. — On les obtient en saturant l'aniline par les acides.

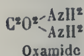
Le *chlorhydrate d'aniline*, C^6H^7Az,HCl, forme des aiguilles incolores, fusibles, pouvant être distillées sans altération, et qui sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le chlorure de platine précipite de la solution de fines aiguilles jaunes d'un chloroplatinate $(C^6H^7Az,HCl)^2PtCl^4$.

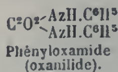
L'*oxalate d'aniline*, $(C^6H^7Az)^2C^2H^2O^4$, cristallise dans l'eau en prismes épais et durs. Chauffé, il perd de l'eau et se convertit en *oxanilide*.

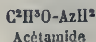


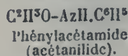
ANILIDES.

Les sels d'aniline peuvent perdre, par l'action de la chaleur, les éléments de l'eau pour former des composés analogues aux amides et que Gerhardt a désignés sous le nom d'*anilides*. Qu'on chauffe de l'acétate d'aniline, il se formera, par une réaction analogue à celle que nous venons d'indiquer, de l'acétanilide qui n'est autre chose que de l'acétamide, dans laquelle un atome d'hydrogène a été remplacé par un groupe phénylique (C^6H^5) :







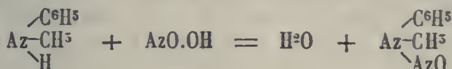


DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DE L'ANILINE.

Les radicaux alcooliques peuvent se substituer à un ou deux

atomes d'hydrogène de l'aniline, de façon à constituer des amides secondaires et tertiaires. Parmi ces dérivés alcooliques nous ne mentionnerons que la méthylaniline et la diméthylaniline qu'on obtient dans les arts en chauffant à 220° un mélange d'aniline, de chlorhydrate d'aniline et d'esprit de bois. L'acide chlorhydrique du chlorhydrate réagit sur l'esprit de bois en formant du chlorure de méthyle qui donne avec l'aniline du chlorhydrate de méthylaniline.

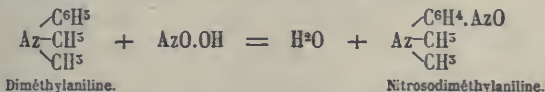
Méthylaniline, $C^6H^5\text{-}AzH.CH^3$. — Liquide incolore qui brunit peu à peu. Point d'ébullition 190-191°. Densité à 15° = 0,976. Lorsqu'on fait réagir l'acide nitreux sur la méthylaniline ou mieux lorsqu'on ajoute à son chlorhydrate une solution de nitrite de potassium, il se dépose une huile qui constitue la *nitrosométhylaniline :*



C'est de la méthylaniline dans laquelle l'atome d'hydrogène du reste AzH est remplacé par le groupe nitrosyle.

Toutes les amides aromatiques secondaires donnent une réaction analogue.

Diméthylaniline, $Az\begin{cases}C^6H^5\\CH^3\\CH^3\end{cases}$. — Liquide oléagineux bouillant à 192°, et qui se solidifie à + 5°. Densité = 0,945. L'acide nitreux réagit sur ce corps en attaquant le groupe phénylique :



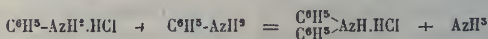
Le produit de cette réaction, la nitrosodiméthylaniline, cristallise en lamelles vertes. On l'obtient en traitant le chlorhydrate de diméthylaniline par le nitrite d'éthyle ou le nitrite d'amyle

DIPHÉNYLAMINE.



Ce corps dérive de l'ammoniaque par la substitution de deux

groupes phényliques à deux atomes d'hydrogène. Il prend naissance dans diverses réactions, dont la plus intéressante a été découverte par MM. Girard et de Laire. Elle consiste à chauffer à 250° le chlorhydrate d'aniline avec de l'aniline. Il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme du chlorhydrate de diphénylamine :



$$C^6H^5\text{-}AzH^2.HCl + C^6H^5\text{-}AzH^2 = {C^6H^5 \atop C^6H^5}{>}AzH.HCl + AzH^3$$

Isolée de son chlorhydrate, la diphénylamine se présente sous forme de cristaux fusibles à 54°. Elle bout à 310°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool, l'éther, la benzine, le pétrole. Son odeur rappelle celle de l'essence de rose.

Chauffée avec un mélange d'acide oxalique et d'acide sulfurique, elle donne une splendide couleur bleue qui est connue sous le nom de *bleu de diphénylamine* (Girard et de Laire.)

DÉRIVÉS DIAZOÏQUES DE L'ANILINE.

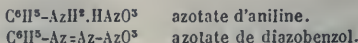
L'acide nitreux exerce sur l'aniline et sur les bases analogues une réaction énergique; nous l'indiquons ici parce qu'elle offre une grande généralité et qu'elle donne naissance à des corps remarquables qu'on nomme *composés diazoïques* (Peter Griess).

Composés du diazobenzol — Lorsqu'on dirige un courant de gaz nitreux dans une solution saturée et froide d'un *sel aniline*, tel que l'azotate, elle laisse déposer des cristaux d'*azotate de diazobenzol :*



$$\underset{\text{Azotate d'aniline.}}{C^6H^7Az,HAzO^3} + AzO^2H = 2H^2O + \underset{\text{Azotate de diazobenzol.}}{C^6H^5.Az^2.AzO^3}$$

Ce corps prend naissance par la substitution d'un atome d'azote à 3 atomes d'hydrogène de l'azotate d'aniline :



$C^6H^5\text{-}AzH^2.HAzO^3$ azotate d'aniline.
$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}AzO^3$ azotate de diazobenzol.

Il se présente en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il détone avec violence par le choc ou par la chaleur.

Indépendamment du nitrate de diazobenzol que nous venons de décrire, il existe d'autres composés du diazobenzol. Tous renfer-

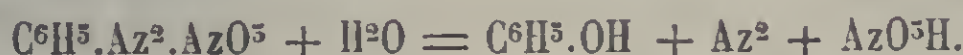
ment un couple d'atomes $[Az = Az]''$, qui est en possession de deux valences. D'un côté il est uni à un groupe phénylique, de l'autre à du chlore, du brome, ou à un reste d'acide oxygéné.

Les formules suivantes expriment la constitution de ces composés du diazobenzol :

$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}Cl$	chlorure de diazobenzol.
$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}Br$	bromure de diazobenzol.
$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}AzO^3$	azotate de diazobenzol.
$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}SO^4H$	sulfate de diazobenzol.

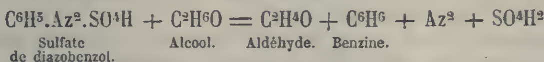
Ces composés possèdent plusieurs réactions remarquables.

1° Chauffés avec de l'eau, ils laissent dégager de l'azote et se convertissent en phénols :



$$C^6H^5.Az^2.AzO^3 + H^2O = C^6H^5.OH + Az^2 + AzO^3H.$$

2° Soumis à l'ébullition avec de l'alcool absolu, ils se réduisent en carbures d'hydrogène avec dégagement d'azote, l'alcool se réduisant en aldéhyde :



$$\underset{\text{Sulfate de diazobenzol.}}{C^6H^5.Az^2.SO^4H} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + Az^2 + SO^4H^2$$

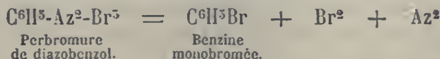
3° Le chlorure de diazobenzol forme avec le chlorure d'or et le chlorure de platine des sels doubles.

Le chloroplatinate fournit par la distillation sèche de la benzine chlorée :



$$(C^6H^5.Az^2.Cl)^2PtCl^4 = 2C^6H^5Cl + 2Az^2 + 2Cl^2 + Pt$$

4° Le bromure de diazobenzol peut fixer 2 atomes de brome. Le perbromure de diazobenzol, ainsi formé, se dédouble par la distillation sèche en brome, azote et benzine bromée :



$$\underset{\text{Perbromure de diazobenzol.}}{C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}Br^3} = \underset{\text{Benzine monobromée.}}{C^6H^5Br} + Br^2 + Az^2$$

Les réactions que nous venons d'indiquer sont très nettes et donnent lieu invariablement au dégagement d'une molécule d'azote Az^2 et à la formation d'un dérivé benzénique. Elles montrent que les dérivés diazoïques dont il s'agit peuvent être envisagés comme des produits de substitution de la benzine. Ainsi le chlorure de

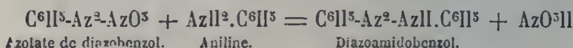
diazobenzol résulte de la substitution du groupe Az^2Cl à un atome d'hydrogène de la benzine :


C^6H^6
Benzine.


$C^6H^5\,Az^2.Cl$
Chlorure de diazobenzol.

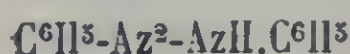
Ce groupe et ses analogues se dédoublent dans les réactions qui viennent d'être indiquées. Ils donnent lieu à des doubles décompositions dans celles que nous allons mentionner.

Diazoamidobenzol. — En faisant réagir le chlorure ou l'azotate de diazobenzol sur l'aniline, on obtient un composé diazoïque plus complexe que le précédent et qu'on nomme *diazoamidobenzol :*


$$C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}AzO^3 + AzH^2.C^6H^5 = C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}AzH.C^6H^5 + AzO^3H$$
Azotate de diazobenzol. Aniline. Diazoamidobenzol.

Le même corps se forme lorsqu'on dirige un courant d'acide azoteux dans une *solution alcoolique refroidie d'aniline.* Il se présente en écailles brillantes d'un jaune d'or, fusibles à 91°. Il détone à une température plus élevée.

Lorsqu'on abandonne à elle-même une solution alcoolique de diazoamidobenzol, elle éprouve une transformation curieuse qui a été signalée par M. Kekulé. Le composé diazoïque se convertit en un composé azoïque, l'amidoazobenzol :

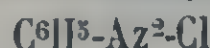
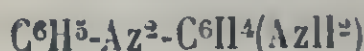

$C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}AzH.C^6H^5$
Diazoamidobenzol


$C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}C^6H^4.AzH^2$
Amidoazobenzol.

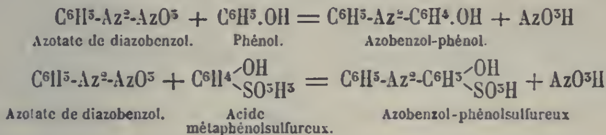
Cette réaction met en lumière la différence qui existe entre les composés azoïques que nous avons décrits page 713 et les composés diazoïques.

Les uns et les autres renferment le couple bivalent $(Az^2)'' = Az = Az$. Dans les premiers il est en rapport avec deux groupes aromatiques, dans les seconds avec un seul groupe aromatique et avec un corps simple ou un reste univalent tel que AzO^3, SO^4H, $AzH.C^6H^5$.

Les formules suivantes indiquent ces relations :

CORPS AZOÏQUES.	CORPS DIAZOÏQUES.
 $C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}C^6H^5$ Azobenzol.	 $C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}Cl$ Chlorure de diazobenzol.
 $C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}C^6H^4(AzH^2)$ Amidoazobenzol.	 $C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}AzH(C^6H^5)$ Diazoamidobenzol.

Les sels de diazobenzol réagissent non seulement sur l'aniline et en général sur les amines aromatiques primaires et secondaires en donnant le diazoamidobenzol et ses congénères ; ils exercent une réaction analogue sur d'autres composés aromatiques, tels que phénols, naphtols, amines aromatiques tertiaires, métaphénylène-diamine, etc., et ces réactions donnent invariablement naissance à des composés azoïques dont un grand nombre sont préparés et employés dans l'industrie comme matières colorantes. Comme exemples de ces réactions nous citerons l'action du nitrate de diazobenzol sur le phénol et son dérivé sulfonique (sulfoconjugué) l'acide métaphénolsulfureux (page 725) :



$$C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}AzO^3 + C^6H^5.OH = C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}C^6H^4.OH + AzO^3H$$

Azotate de diazobenzol. Phénol. Azobenzol-phénol.

$$C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}AzO^3 + C^6H^4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO^3H^3\end{matrix} = C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}C^6H^3\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO^3H\end{matrix} + AzO^3H$$

Azotate de diazobenzol. Acide métaphénolsulfureux. Azobenzol-phénolsulfureux

Ce dernier composé est l'acide sulfonique ou sulfoconjugué de l'azobenzolphénol et rentre dans la classe des matières colorantes qui sont connues sous le nom de *tropéolines.*

Nous devons nous borner aux développements qui précèdent, concernant les composés azoïques et diazoïques. Ces corps ont acquis une grande importance en raison de leurs applications en teinture ; ils sont très nombreux, et on le comprendra aisément si l'on considère que tous les composés aromatiques renfermant le groupe AzH^2 peuvent être convertis en composés diazoïques et azoïques à l'aide des méthodes que nous avons indiquées.

ROSANILINE ET DÉRIVÉS.

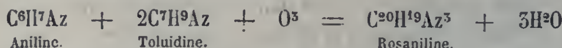


$$C^{20}H^{19}Az^3$$

On obtient cette magnifique matière colorante rouge en chauffant de l'aniline à 150° ou 160° avec de l'acide arsénique, qui agit, dans cette circonstance, comme agent d'oxydation. La matière solide provenant de cette réaction est dissoute dans l'eau et la solution filtrée est traitée par une lessive caustique : la rosaniline qui était combinée avec l'acide arsénique est précipitée. On la dissout dans l'acide acétique ou dans l'acide chlorhydrique, et l'on fait

cristalliser le sel ainsi formé. Il se sépare sous forme de magnifiques cristaux qui présentent les reflets des élytres des cantharides et qui se dissolvent dans l'alcool avec une riche couleur pourpre.

La rosaniline formée dans cette réaction résulte de l'action de l'oxygène sur l'aniline et sur la toluidine (page 743) qui existe toujours dans l'aniline du commerce :



$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + \underset{\text{Toluidine.}}{2C^7H^9Az} + O^3 = \underset{\text{Rosaniline.}}{C^{20}H^{19}Az^3} + 3H^2O$$

On a réussi à remplacer, dans la préparation de la rosaniline, l'acide arsénique, d'un emploi si dangereux, par un autre agent oxydant, qui est la nitrobenzine. Celle-ci agit par le groupe AzO^2 qu'elle renferme. Ajoutons que dans ces derniers temps on est parvenu à fabriquer la rosaniline par un procédé synthétique, qui consiste à chauffer l'aldéhyde para nitro-benzoïque $C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup AzO^2 \\ \diagdown CHO\end{smallmatrix}$ avec deux molécules d'aniline en présence de l'acide sulfurique et à soumettre le produit à un traitement approprié.

Propriétés de la rosaniline. — Les procédés de préparation qu'on vient d'indiquer fournissent des sels de la rosaniline, tels que le chlorhydrate, qui est la riche matière colorante connue sous le nom de *fuchsine.* On obtient la base libre en traitant une solution saturée et chaude de chlorhydrate par la soude en excès. La rosaniline se sépare sous forme d'un précipité cristallin presque incolore. C'est une base triacide qui peut fixer 3 molécules d'acide chlorhydrique pour se saturer.

Le monochlorhydrate de rosaniline, $C^{20}H^{19}Az^3,HCl$ (fuchsine), se présente sous forme de tables rhombiques de couleur foncée, douées de magnifiques reflets verts. Peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool, en le colorant en pourpre intense.

Le trichlorhydrate, $C^{20}H^{19}Az^3,3HCl$, forme des aiguilles d'un jaune brun, qui perdent de l'acide chlorhydrique lorsqu'on les chauffe ou qu'on les dissout dans l'eau.

La rosaniline et ses sels présentent deux réactions sur lesquelles il importe d'appeler l'attention :

1° Lorsqu'on traite un sel de rosaniline par des agents réducteurs, tels que l'hydrogène naissant (zinc et acide chlorhydrique), la base fixe deux atomes d'hydrogène et se convertit en *leucaniline,* $C^{20}H^{21}Az^3$, qui est une poudre blanche peu soluble dans l'eau.

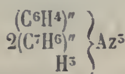
2° Sous l'influence de l'acide nitreux (page 726), la rosaniline se convertit en un dérivé diazoïque, lequel, soumis à l'ébullition avec de l'eau, donne de l'acide rosolique (page 723)

Constitution de la rosaniline. — La formule $C^{20}H^{19}Az^{3}$ exprime, comme l'a montré M. Hofmann, la composition de la rosaniline. Elle est exacte, mais on a reconnu que les produits connus sous le nom de fuchsine renferment plusieurs isomères (Rosenstiehl), et l'on sait en outre qu'il existe divers homologues de la rosaniline. Sans nous étendre sur ce sujet, nous nous bornerons à mentionner les corps suivants :

$C^{19}H^{17}Az^{3}$ pararosaniline (Fischer).
$C^{20}H^{19}Az^{3}$ rosaniline.
$C^{21}H^{21}Az^{3}$ chrysotoluidine.

Il existe des leucanilines correspondantes, lesquelles renferment H^{2} en plus.

M. Hofmann avait attribué à la rosaniline $C^{20}H^{19}Az^{3}$ la constitution exprimée par la formule suivante :



Il l'envisageait comme une triamine renfermant à la fois un groupe diatomique phénylène $C^{6}H^{4}$ et deux groupes diatomiques tolylène $C^{7}H^{6}$.

Des recherches récentes tendent à modifier ce point de vue MM. E. et O. Fischer admettent que les leucanilines dont il a été question plus haut sont des triamines dérivant de carbures d'hydrogène $C^{19}H^{16}$ et $C^{20}H^{18}$ par la substitution de trois groupes AzH^{2} à 3 atomes d'hydrogène, les rosanilines résultant de la soustraction de deux atomes d'hydrogène aux leucanilines correspondantes. Les formules suivantes montrent ces relations.

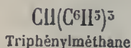
GÉNÉRATEURS CARBURES	LEUCANILINES.	ROSANILINES.
$C^{19}H^{16}$	$C^{19}H^{13}(AzH^{2})^{3}$	$C^{19}H^{12}\lessgtr\begin{matrix}(AzH^{2})^{2}\\AzH\end{matrix}$
$C^{20}H^{18}$	$C^{20}H^{15}(AzH^{2})^{3}$	$C^{20}H^{14}\lessgtr\begin{matrix}(AzH^{2})^{2}\\AzH\end{matrix}$

De fait, en soumettant les leucanilines correspondantes à l'action du gaz nitreux et en réduisant par l'alcool (page 727) les composés

diazoïques formés, ces chimistes ont obtenu les carbures d'hydrogène $C^{20}H^{18}$ et $C^{19}H^{16}$, lesquels ont pu être convertis de nouveau en leucanilines puis, par l'oxydation de celles-ci, en rosanilines.

Ajoutons que le carbure $C^{19}H^{16}$, solide et fusible à 93°, est le triphénylméthane, c'est-à-dire du gaz des marais dans lequel 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 groupes phényliques :


CH^4
Méthane

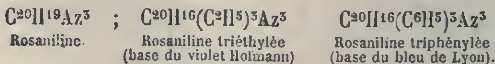

$CH(C^6H^5)^3$
Triphénylméthane

Matières colorantes dérivées de la rosaniline.— Lorsqu'on chauffe la rosaniline avec de l'iodure d'éthyle, on parvient à remplacer trois atomes d'hydrogène par 3 groupes éthyle. Cette *rosaniline triéthylée* donne, avec les acides, une magnifique couleur violette, connue sous le nom de *violet Hofmann*.

La *rosaniline triphénylée*, où les trois atomes d'hydrogène dont il s'agit sont remplacés par 3 groupes phényliques C^6H^5, prend naissance lorsqu'on chauffe la rosaniline avec un excès d'aniline. Cette réaction, dans laquelle il se dégage de l'ammoniaque, a été découverte par MM. Girard et de Laire :


$$C^{20}H^{19}Az^3 + 3C^6H^5.AzH^2 = C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3 + 3AzH^3$$
Rosaniline — Aniline — Rosaniline triphénylée.

Le chlorhydrate de rosaniline triphénylée constitue une magnifique couleur bleue qu'on désigne sous le nom de *bleu de Lyon*. (Ch. Girard et de Laire.) Les formules suivantes expriment les relations intéressantes qui existent entre la rosaniline et ses dérivés éthylé et phénylé :

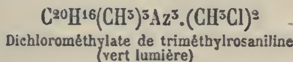

$C^{20}H^{19}Az^3$; $C^{20}H^{16}(C^2H^5)^3Az^3$ — $C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3$
Rosaniline. — Rosaniline triéthylée (base du violet Hofmann) — Rosaniline triphénylée (base du bleu de Lyon).

Mentionnons encore, parmi les dérivés de la rosaniline, le *violet de Paris* et les verts d'aniline, particulièrement la belle matière colorante connue sous le nom de *vert lumière*, parce qu'elle conserve à la lumière artificielle sa riche teinte verte.

Le violet de Paris, que L. Poirrier fabrique depuis quelques années, est une magnifique couleur qui dérive par oxydation de la méthylaniline ou de la diméthylaniline.

Pour réaliser cette oxydation ou plutôt cette déshydrogénation, M. Ch. Lauth chauffe la méthylaniline avec du chlorure cuivrique. La réaction est complexe et donne naissance, d'après MM. Hofmann et Martius, à de la rosaniline triméthylée.

Chauffée avec du chlorure de méthyle, la base du violet de Paris en fixe deux molécules pour former une combinaison de rosaniline triméthylée avec deux molécules de chlorure méthylique. Cette combinaison constitue le vert lumière :

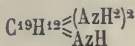


$$C^{20}H^{16}(CH^3)^3Az^3.(CH^3Cl)^2$$

Dichlorométhylate de triméthylrosaniline (vert lumière)

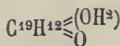
ACIDES ROSOLIQUES.

Aux rosanilines que nous avons mentionnées (page 731) correspondent des dérivés hydroxylés qu'on a désignés sous le nom d'acides rosoliques : ces derniers renferment deux groupes OH substitués aux deux groupes AzH^2 des rosanilines et un atome d'oxygène substitué au groupe AzH (page 731) :



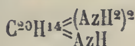
$$C^{19}H^{12}\lessgtr^{(AzH^2)^2}_{AzH}$$

Pararosaniline.



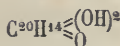
$$C^{19}H^{12}\lessgtr^{(OH^2)}_{O}$$

Aurine.



$$C^{20}H^{14}\lessgtr^{(AzH^2)^2}_{AzH}$$

Rosaniline.



$$C^{20}H^{14}\lessgtr^{(OH)^2}_{O}$$

Acide rosolique.

AURINE.



$C^{19}H^{14}O^3$

Lorsqu'on chauffe le phénol (1 p. 1/2) avec de l'acide oxalique (1 part.) et de l'acide sulfurique (2 part.), on le convertit en une matière colorante qui a été décrite d'abord sous le nom d'acide rosolique ou de coralline jaune. Le même corps ou des corps analogues peuvent être obtenus à l'aide des rosanilines (voir page 731). On a reconnu, en effet, qu'il existe plusieurs corps homologues présentant les propriétés et la constitution de l'acide rosolique.

L'acide rosolique obtenu à l'aide du phénol pur renferme $C^{19}H^{14}O^3$. Il a été désigné sous le nom d'*aurine*. (Dale et Schorlemmer.) Il se

présente sous forme de prismes anorthiques rouges très brillants, possédant un reflet bleu ou vert.

A la rosaniline ordinaire correspond un autre acide rosolique, homologue supérieur de l'aurine (voir page 783).

L'aurine est employée en teinture. Lorsqu'on la chauffe à 180° avec une solution alcoolique d'ammoniaque, elle se convertit en une matière colorante d'un rouge vif, signalée par M. J. Persoz et employée en teinture sous le nom de *coralline rouge*.

OXYPHÉNOLS.



$C^6H^6O^2$

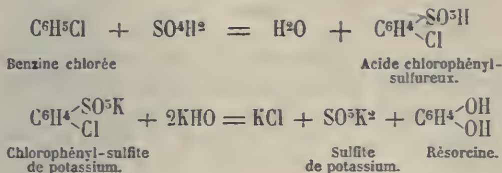
On connaît trois corps isomériques qui présentent la composition $C^6H^6O^2 = C^6H^4 \langle {OH \atop OH}$ et qui dérivent, par conséquent, de la benzine par la substitution de deux groupes oxhydryles à deux atomes d'hydrogène. Ces trois corps sont l'oxyphénol ou pyrocatéchine, la résorcine et l'hydroquinone.

Pyrocatéchine, $C^6H^4 \langle {OH_1 \atop OH_2}$ — Elle est ainsi nommée parce qu'on l'a obtenue d'abord par la distillation sèche du cachou. Elle se produit aussi lorsqu'on soumet à la même opération la gomme kino et diverses espèces de tannins colorant les sels ferriques en vert. La pyrocatéchine est un corps solide, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther, et qui se dépose de sa solution aqueuse en prismes à base rectangle appartenant au système orthorhombique. Elle fond à 104° et se sublime au-dessus de cette température en lames brillantes et incolores. Elle bout entre 240° et 245°. Son odeur est forte et excite l'éternuement. Elle possède un caractère acide, comme le phénol lui-même. Elle se dissout dans les alcalis et dans les carbonates alcalins. Exposées à l'air, ces solutions se colorent d'abord en vert, puis en brun et en noir Avec le chlorure ferrique la solution aqueuse de pyrocatéchine donne une coloration vert foncé qui passe au rouge foncé par l'addition d'un alcali.

Résorcine, $C^6H^4 \langle {OH_1 \atop OH_3}$ — Ce corps, qui est l'homologue de l'orcine $C^7H^8O^2$, se forme lorsqu'on fond avec de la potasse caustique un certain nombre de gommes-résines telles que le galbanum, l'asa-

tida, la gomme ammoniaque, le sagapenum, etc. (Hlasiwetz et rth.) On l'extrait de la masse fondue en dissolvant celle-ci dans au, sursaturant par l'acide sulfurique, filtrant et agitant la solu-n filtrée avec de l'éther qui dissout la résorcine. Après avoir assé l'éther au bain-marie, on obtient un résidu qu'on distille : résorcine passe et se solidifie en cristaux rayonnés.

MM. Oppenheim et Vogt ont préparé la résorcine en fondant c la potasse caustique l'acide chlorophénylsulfureux. Ce dernier forme lorsqu'on traite la benzine chlorée par l'acide sulfurique :



$$C^6H^5Cl + SO^4H^2 = H^2O + C^6H^4\langle^{SO^3H}_{Cl}$$

Benzine chlorée — Acide chlorophényl-sulfureux.

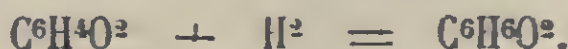
$$C^6H^4\langle^{SO^3K}_{Cl} + 2KHO = KCl + SO^3K^2 + C^6H^4\langle^{OH}_{OH}$$

Chlorophényl-sulfite de potassium. — Sulfite de potassium. — Résorcine.

Elle prend aussi naissance par fusion avec la potasse de l'acide étaphénolsulfureux (page 736), etc.

La résorcine est en cristaux prismatiques ou tabulaires inco-res. Elle fond à 118°, elle bout à 276°. Elle est très-soluble dans au, dans l'alcool et l'éther.

Hydroquinone, $C^6H^6\langle^{OH_1}_{OH_4}$ — Ce corps se forme par fusion du raiodophénol $C^6H^4\langle^{OH_1}_{I_4}$ avec la potasse. On l'obtient plus facile-ent par l'action des agents réducteurs, tels que l'hydrogène nais-nt, l'acide iodhydrique ou l'acide sulfureux sur la quinone age 736) :



$$C^6H^4O^2 + H^2 = C^6H^6O^2.$$

Woehler, qui l'a découvert, l'a signalé aussi parmi les pro-uits de la distillation sèche de l'acide quinique. De là son nom.

L'hydroquinone cristallise en beaux prismes orthorhombiques ansparents et incolores. Elle est sans odeur, d'une saveur dou-âtre. Elle se dissout dans 17 parties d'eau à 15° ; elle est très-oluble dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 172°,5 et se solidifie à 55°. Chauffée doucement, elle se sublime en lames brillantes, emblables à celles de l'acide benzoïque sublimé. Chauffée brus-uement, elle se décompose en partie. Lorsqu'on dirige sa vapeur

à travers un tube chauffé au rouge faible, elle se scinde en quinone et en hydrogène. Divers agents oxydants, tels que le chlore, le chlorure ferrique, l'acide azotique, l'azotate d'argent, le bichromate de potassium, la convertissent en une magnifique substance qui se dépose en aiguilles vertes douées de reflets métalliques. C'est la *quinhydrone* ou *hydroquinone verte*, $C^{12}H^{10}O^4$, combinaison de quinone et d'hydroquinone.

QUINONE.



$C^6H^4O^2$

Ce corps remarquable, découvert par Woskresensky, est un produit d'oxydation de l'acide quinique qui existe dans les écorces de quinquina. Pour l'obtenir, on distille cet acide avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. La masse se boursoufle, et il se dégage des vapeurs de quinone qui se condensent dans le récipient en aiguilles brillantes d'un jaune doré. On les comprime entre des doubles de papier, et on les purifie par sublimation.

La quinone se forme, en outre, lorsqu'on traite par des réactifs oxydants divers dérivés bisubstitués de la benzine de la série para, tels que la phénylène-diamine, l'amidophénol, l'acide phénolsulfureux, etc.

La quinone cristallise en longues aiguilles brillantes, transparentes, d'un jaune d'or. Elle est très-soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'éther. Elle fond à 115°,7 en un liquide jaune qui se solidifie, à 115°2, en une masse cristalline. Elle se sublime, à la température ordinaire, en émettant des vapeurs piquantes qui provoquent le larmoiement.

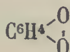
Le chlore la convertit en un dérivé trichloré $C^6HCl^3O^2$, cristallisable en petits prismes jaunes, fusibles de 164° à 166°. Traitée par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, la quinone se convertit en un dérivé tétrachloré $C^6Cl^4O^2$, la tétrachloroquinone, qui est plus connue sous le nom de *chloranile*. Ce nom lui a été donné par Erdmann, qui avait d'abord obtenu ce corps en faisant réagir le chlore sur l'indigo (dont le nom portugais est *anil*). Le même corps se forme par l'action d'un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique sur une foule de composés aromatiques, tels que le phénol, l'acide picrique, la salicine, l'acide salicylique, l'isatine, etc La quinone tétrachlorée est en

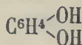
paillettes d'un jaune pâle, douées d'un éclat métallique et nacré. Chauffée doucement, elle se sublime sans fondre et sans laisser de résidu. Insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool froid, elle se dissout dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement en paillettes d'un jaune d'or.

Constitution de la quinone et de l'hydroquinone. — M. Graebe rattache ces corps à la benzine. Le premier en dériverait par la substitution de deux atomes d'oxygène à deux atomes d'hydrogène ; mais comme ces deux atomes d'oxygène représentent quatre atomicités ou valences, dont deux seulement sont employées pour remplacer H^2 dans la benzine, les deux autres servent à river l'un à l'autre les deux atomes d'oxygène. Le couple $(\ddot{O}\text{-}\ddot{O})''$ peut jouer, de fait, le rôle d'un groupe bivalent. Dans la formation de l'hydroquinone, ces atomes d'oxygène se séparent, et chacun d'eux, fixant un atome d'hydrogène, il se forme deux groupes oxhydryle qui sont substitués chacun à un atome d'hydrogène de la benzine.

Les formules suivantes exprimeraient ces relations :


Benzine.


Quinone.


Hydroquinone.

Ce point de vue est généralement adopté, mais il n'est pas établi avec certitude [1].

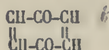
Des corps analogues à la quinone et à l'hydroquinone ont été obtenus avec la naphtaline, avec l'anthracène, etc.

PHLOROGLUCINE.

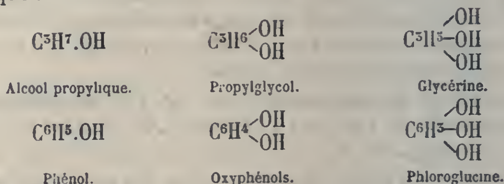


La phloroglucine et son isomère le pyrogallol représentent des trioxyphénols, c'est-à-dire de la benzine, dans lesquels trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par trois groupes oxhydryle. Entre la phloroglucine, l'oxyphénol et le phénol il existe les

[1] Il se pourrait que la quinone renfermât, comme on l'admet pour l'anthraquinone, deux groupes carbonyle CO. Sa constitution serait alors représentée par la formule



mêmes relations qu'entre la glycérine, le propylglycol et l'alcool propylique :



$C^3H^7.OH$	$C^3H^6<{OH \atop OH}$	$C^3H^5{-}(OH)_3$
Alcool propylique.	Propylglycol.	Glycérine.
$C^6H^5.OH$	$C^6H^4<{OH \atop OH}$	$C^6H^3{-}(OH)_3$
Phénol.	Oxyphénols.	Phloroglucine.

La phloroglucine a été découverte par M. Hlasiwetz, qui l'a obtenue en chauffant la phlorétine (page 647) avec une solution très-concentrée de potasse. Elle se forme encore dans une foule d'autres réactions, notamment lorsqu'on fond avec de la potasse caustique la gomme kino, la gomme-gutte, le sang-dragon.

La phloroglucine cristallise en prismes rhomboïdaux, durs, doués d'une saveur très-sucrée. Elle est fort soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse est neutre. Le chlorure ferrique la colore en violet foncé. La solution éthérée, évaporée sur le porte-objet du microscope, laisse des prismes enchevêtrés et des formes dentritiques très-caractéristiques.

Les cristaux déposés de la solution éthérée sont anhydres, ceux qui se forment dans l'eau renferment deux molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à 100°. Desséchés, les cristaux fondent à 220°.

La phloroglucine forme avec l'ammoniaque un composé basique la phloramine, $C^6H^3<{(OH)^2 \atop AzH^2}$

TOLUÈNE ET DÉRIVÉS

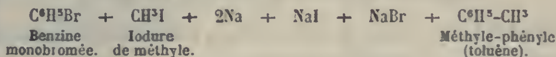
TOLUÈNE.



$C^7H^8 = C^6H^5\text{-}CH^3$

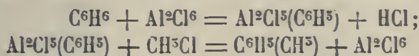
Les corps que nous allons étudier maintenant se rattachent à un hydrocarbure qui est l'homologue de la benzine, savoir le *toluène*. Cet hydrocarbure a été découvert en 1837 par Pelletier et Walter. M. H. Deville l'a obtenu en distillant le baume de Tolu : de là son nom. Le toluène existe dans le goudron de houille et peut en être

éparé, comme la benzine, par distillation fractionnée. C'est du *méthyle-phényle*, et l'on a pu le former par synthèse en chauffant avec du sodium un mélange de benzine monobromée et d'iodure de méthyle (Fittig et Tollens) :



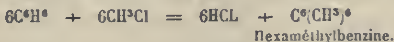
$$\underset{\text{Benzine monobromée.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + 2Na + NaI + NaBr + \underset{\text{Méthyle-phényle (toluène).}}{C^6H^5\text{-}CH^3}$$

On doit à MM. Friedel et Crafts un procédé de synthèse du toluène, qui, par la généralité de ses applications, est un des plus féconds de la chimie. Il consiste à faire réagir sur la benzine du chlorure de méthyle, en présence du chlorure d'aluminium. Il se forme du toluène, et il se dégage du gaz chlorhydrique. Il est probable que le chlorure d'aluminium attaque la benzine avec dégagement de gaz chlorhydrique et formation d'un dérivé phénylé du chlorure d'aluminium, lequel dérivé est formé sans cesse et sans cesse décomposé par le chlorure de méthyle. Il y là un cycle de réactions qui sont représentées par les équations suivantes :



$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = Al^2Cl^5(C^6H^5) + HCl;$$
$$Al^2Cl^5(C^6H^5) + CH^3Cl = C^6H^5(CH^3) + Al^2Cl^6$$

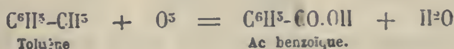
Ajoutons que le toluène ainsi engendré peut réagir sur un excès de chlorure de méthyle pour former du gaz chlorhydrique et de la diméthyle-benzine (xylène), laquelle peut réagir à son tour sur un excès de chlorure de méthyle. On voit donc que la méthylation de la benzine peut ne pas s'arrêter au premier terme et que la nature des produits formés dépend de la proportion des corps qui réagissent. MM. Friedel et Crafts sont parvenus à introduire de cette façon six groupes méthyliques dans la benzine et à préparer par synthèse l'hexaméthylbenzine :



$$6C^6H^6 + 6CH^3Cl = 6HCL + \underset{\text{Hexaméthylbenzine.}}{C^6(CH^3)^6}$$

Propriétés du toluène. — Le toluène est un liquide incolore, mobile, insoluble dans l'eau. Sa densité à 0° est = 0,882. Il bout à 111°.

Lorsqu'on fait bouillir le toluène avec de l'acide nitrique étendu ou avec une solution d'acide chromique, il se transforme en acide benzoïque :



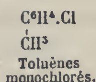
$$\underset{\text{Toluène}}{C^6H^5\text{-}CH^3} + O^3 = \underset{\text{Ac benzoïque.}}{C^6H^5\text{-}CO.OH} + H^2O$$

Dans cette oxydation, on le voit, c'est le groupe méthylique qui est attaqué et transformé en carboxyle CO–OH.

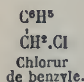
PRODUITS DE SUBSTITUTION DU TOLUÈNE.

Ils sont très nombreux et donnent lieu à des isoméries diverses, dont nous allons indiquer le principe.

Prenons pour exemple l'action du chlore sur le toluène $\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$: un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être enlevés et remplacés par autant d'atomes de chlore. Le plus simple de ces produits de substitution est le composé C^7H^7Cl qui résulte de la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène du toluène C^7H^8. Mais cette substitution peut s'effectuer soit dans le noyau benzénique C^6H^5, soit dans la chaîne latérale CH^3. On obtient ainsi deux composés chlorés isomériques entre eux, le toluène monochloré et le chlorure de benzyle :


$\begin{matrix} C^6H^4.Cl \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$

Toluènes monochlorés.


$\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH^2.Cl \end{matrix}$

Chlorur de benzyle.

Le toluène monochloré $C^6H^4{<}^{CH^3}_{Cl}$ est un dérivé bisubstitué de la benzine : il existe donc sous trois modifications isomériques, ainsi que nous l'avons expliqué page 698.

On voit par ce qui précède qu'il existe quatre corps différents dérivant du toluène par substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène, savoir : le chlorure de benzyle et trois toluènes monochlorés.

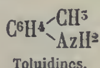
Le tableau suivant comprend un certain nombre de dérivés du toluène :

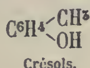
C^6H^4Cl — CH^3 Toluène monochloré.	$C^6H^4(AzH^2)$ — CH^3 Toluidines.	$C^6H^4(OH)$ — CH^3 Crésols	» »	$C^6H^4(OH)$ — COH Hydrure de salicyle.	$C^6H^4(OH)$ — $CO.OH$ Acide salicylique.
C^6H^5 — CH^2Cl Chlorure de benzyle.	C^6H^5 — $CH^2(AzH^2)$ Benzylamine.	C^6H^5 — $CH^2(OH)$ Alcool benzylique.	C^6H^5 — COH Aldéhyde benzoïque.	C^6H^5 — $CO.OH$ Acide benzoïque.	» »

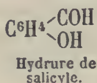
Parmi ces composés, ceux qui sont placés dans la même co-

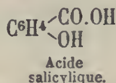
lonne verticale présentent un genre d'isomérie facile à interpréter par les formules mêmes par lesquelles on exprime la constitution de ces corps, et qui montrent le groupement différent des atomes.

Quant aux corps qui forment la première série horizontale, ils constituent tous des dérivés bisubstitués de la benzine :


Toluidines.


Crésols.


Hydrure de salicyle.

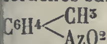

Acide salicylique.

Ils peuvent donc exister sous trois modifications isomériques différentes, et l'on voit que pour chacun des dérivés du toluène il existe quatre isomères comme pour le toluène monochloré.

Dérivés chlorés du toluène. — Le *chlorure de benzyle*, $C^6H^5-CH^2Cl$, prend naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du toluène *bouillant*. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur irritante. Il bout à 176°.

Les *toluènes monochlorés* se forment par l'action du chlore sur du toluène *froid*. L'ortho et le méta-chlorotoluène sont des liquides bouillant de 156 à 157°. Le parachlorotoluène bout à 160° et se prend au-dessous de 0° en une masse fondant à 6°,5.

Nitrotoluènes. — L'acide azotique monohydraté attaque le toluène et le convertit en nitrotoluènes $C^7H^7(AzO^2)$ et en dinitrotoluènes suivant la durée de la réaction. Il existe trois nitrotoluènes



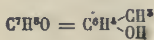
Orthonitrotoluène. Liquide jaune, bouillant de 222 à 223°.

Métanitrotoluène. Cristaux fusibles à 16°. Bout de 230 à 231°.

Paranitrotoluène. Prismes presque incolores, fusibles à 54°. Bout à 237°.

Le *dinitrotoluène*, $C^6H^3(AzO^2)^2-CH^3$, se forme lorsqu'on traite le toluène par un mélange d'acides azotique et sulfurique. Longues aiguilles à peu près incolores, fusibles à 70°,5. On connaît un isomère fusible à 60°.

CRÉSOLS.



Il en existe trois, deux solides et un liquide. On peut les former

artificiellement en traitant le toluène par l'acide sulfurique, selon le procédé indiqué page 716 ; mais dans cette réaction il se forme plusieurs acides sulfoniques, isomériques les uns avec les autres, et qui, décomposés par la potasse, fournissent des crésols particuliers.

Le crésol ou crésylol liquide, découvert par Fairlie et retiré par Duclos du goudron de bois, est un liquide incolore doué d'une forte odeur de phénol. Il bout à 189-190°.

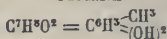
Il paraît constituer un mélange

L'orthocrésol est une masse cristalline fusible à 31°. Bout à 185-186°.

Le métacrésol est liquide.

Le paracrésol forme des prismes incolores fusibles à 36° Point d'ébullition 198°. (A. Wurtz.)

ORCINE.



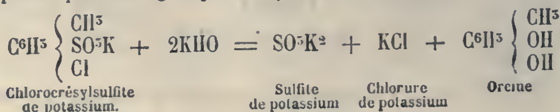
$$C^7H^8O^2 = C^6H^3 \begin{matrix} \lt CH^3 \\ \lt (OH)^2 \end{matrix}$$

Ce corps est un oxycrésol. Il a été découvert par Robiquet en 1829. On l'obtient en même temps que l'érythrite, en décomposant l'érythrine par la chaux éteinte, à 150°. (Voir page 658.)

L'orcine se dépose la première, en beaux cristaux, de la solution qui renferme les deux substances. On la purifie par une nouvelle cristallisation. Elle forme des prismes hexagonaux incolores qui renferment 1 molécule d'eau de cristallisation. Elle fond à 58° en perdant cette eau. L'orcine anhydre bout à 290°.

Les cristaux d'orcine se colorent en rose à l'air. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse d'orcine et qu'on abandonne la liqueur à l'air, elle attire l'oxygène et se colore en violet puis en brun. Il se forme un corps azoté qu'on a désigné sous le nom d'*orcéine* et qui constitue le principe colorant des orseilles du commerce.

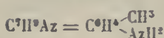
On a réalisé la synthèse de l'orcine en faisant agir la potasse en fusion sur l'acide sulfonique du toluène chloré (chlorure de crésyle $C^6H^4Cl.CH^3$). Le chlore et le groupe SO^3H de ce composé sont remplacés par deux groupes OH (Vogt et Henninger) :



$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ SO^3K \\ Cl \end{cases} + 2KHO = SO^3K^2 + KCl + C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Chlorocrésylsulfite de potassium. — Sulfite de potassium — Chlorure de potassium — Orcine

TOLUIDINES.



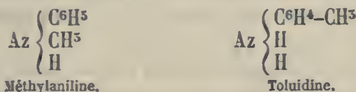
$$C^7H^9Az = C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown AzH^2\end{matrix}$$

Paratoluidine. — MM. Hofmann et Muspratt ont découvert en 1848 la toluidine solide, qui est la paratoluidine. Ils l'ont obtenue en réduisant le nitrotoluène (paranitrotoluène) par le sulfhydrate d'ammonium. Cette réduction peut s'accomplir aussi par le fer et l'acide acétique, ou l'étain et l'acide chlorhydrique :



$$\underset{\text{Nitrotoluène.}}{C^7H^7(AzO^2)} + 3H^2 = \underset{\text{Toluidine.}}{C^7H^7(AzH^2)} + 2H^2O$$

Un mode de formation très-intéressant de la paratoluidine a été découvert par MM. Hofmann et Martius. Il se forme du chlorhydrate de paratoluidine lorsqu'on chauffe, sous pression à 350°, du chlorhydrate de méthylaniline. Le groupe méthyle uni à l'azote dans cette dernière base subit alors une transposition ou migration et est échangé contre un atome d'hydrogène phénylique :



$$Az\begin{cases}C^6H^5\\ CH^3\\ H\end{cases} \qquad Az\begin{cases}C^6H^4{-}CH^3\\ H\\ H\end{cases}$$

Méthylaniline. Toluidine.

La paratoluidine est solide, plus dense que l'eau. Elle cristallise de sa solution dans l'alcool faible, sous forme de larges lames. Elle fond à 45° et bout à 198°. Elle est presque insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La toluidine existe presque toujours à l'état de mélange dans l'aniline du commerce. Elle joue un rôle important et nécessaire dans la préparation de certaines couleurs d'aniline (p. 731).

Orthotoluidine. — Elle a été découverte par M. Rosenstiehl dans la toluidine commerciale qui est un mélange de para et d'orthotoluidine.

Elle se forme par la réduction de l'orthonitrotoluène par l'hydrogène naissant. Elle est liquide et ne se solidifie pas à — 20°. Elle bout à 199°,5. Densité à 16° = 1,00.

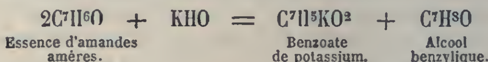
Métatoluidine. — Liquide incolore, bouillant à 197°. Densité à 25° = 0,998.

ALCOOL BENZYLIQUE.



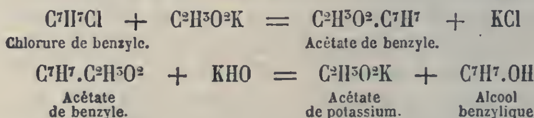
$$C^7H^8O = C^6H^5\text{-}CH^2.OH$$

M. Cannizzaro l'a obtenu en faisant chauffer l'essence d'amandes amères avec une solution alcoolique de potasse :



$$\underset{\text{Essence d'amandes amères.}}{2C^7H^6O} + KHO = \underset{\text{Benzoate de potassium.}}{C^7H^5KO^2} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^7H^8O}$$

On peut convertir le toluène en alcool benzylique. Pour cela, on le fait bouillir dans un courant de chlore : il se forme du chlorure de benzyle C^7H^7Cl(*). On convertit ce chlorure en alcool benzylique, en le faisant chauffer avec de l'acétate de potassium et en décomposant ensuite par la potasse l'acétate de benzyle ainsi formé :



$$\underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^7H^7Cl} + C^2H^3O^2K = \underset{\text{Acétate de benzyle.}}{C^2H^3O^2.C^7H^7} + KCl$$

$$\underset{\text{Acétate de benzyle.}}{C^7H^7.C^2H^3O^2} + KHO = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3O^2K} + \underset{\text{Alcool benzylique}}{C^7H^7.OH}$$

L'alcool benzylique ou hydrate de benzyle est un liquide oléagineux, incolore, doué d'une odeur faible, mais agréable. Point d'ébullition 207°. Densité à $0° = 1,0628$.

Chauffé avec de l'acide azotique, l'alcool benzylique se convertit en aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères) :



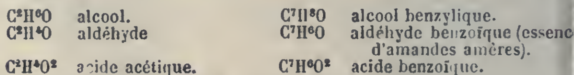
$$C^7H^8O + O = H^2O + C^7H^6O.$$

L'acide chromique le convertit en acide benzoïque :



$$C^7H^8O + O^2 = H^2O + C^7H^6O^2.$$

Il existe entre l'alcool benzylique, l'aldéhyde benzoïque et l'acide benzoïque les mêmes relations qu'entre l'alcool, l'aldéhyde et l'acide acétique :



C^2H^6O	alcool.	C^7H^8O	alcool benzylique.
C^2H^4O	aldéhyde	C^7H^6O	aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères).
$C^2H^4O^2$	acide acétique.	$C^7H^6O^2$	acide benzoïque.

Composés benzyliques. — *Chlorure de benzyle*, $C^7H^7Cl =$

(*) Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du toluène froid, ce n'est pas du chlorure de benzyle qui se forme, mais du toluène monochloré (page 741).

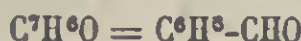
C^6H^5-CH^2Cl. Il se forme, ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, lorsqu'on dirige un courant de chlore dans du toluène bouillant. Il prend aussi naissance par l'action de l'acide chlorhydrique à chaud sur l'alcool benzylique. Liquide incolore, doué d'une odeur irritante, bouillant à 176°.

Benzylamine, C^6H^5-$CH^2.AzH^2$. Ce corps prend naissance par l'action de l'hydrogène naissant sur le benzonitrile (cyanure de phényle, page 715), qui fixe ainsi 4 atomes d'hydrogène. Il se forme aussi en petite quantité, indépendamment de la dibenzylamine et de la tribenzylamine, lorsqu'on chauffe le chlorure de benzyle avec une solution alcoolique d'ammoniaque. Liquide limpide bouillant à 183°; miscible à l'eau, l'alcool et l'éther. Densité 0,99 à 14°.

Tribenzylamine, $(C^6H^5\text{-}CH^2)^3Az$. Se produit en abondance par l'action de l'ammoniaque, en solution alcoolique et à chaud, sur le chlorure de benzyle. Beau corps cristallisé en aiguilles ou en lames incolores, fusibles à 91°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très-solubles dans l'alcool chaud et dans l'éther.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE.

(HYDRURE DE BENZOYLE.)



$$C^7H^6O = C^6H^5\text{-}CHO$$

Ce corps existe dans l'huile essentielle d'amandes amères, où il est mélangé avec de l'acide cyanhydrique, formé comme lui par l'action de l'eau et de l'émulsine sur l'amygdaline (p. 685).

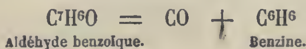
MM. Grimaux et Lauth l'ont obtenu en oxydant le chlorurede benzyle. Pour cela ils le font bouillir avec une solution d'azotate de plomb ou de cuivre :



$$\underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^6H^5\text{-}CH^2Cl} + O = HCl + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5\text{-}CHO}$$

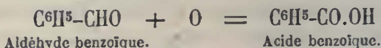
L'aldéhyde benzoïque ou hydrure de benzoyle est un liquide incolore fortement réfringent, doué d'une odeur agréable et d'une saveur mordicante et aromatique. Elle bout à 179°,5.

Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube de porcelaine rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, l'aldéhyde benzoïque se dédouble en oxyde de carbone et en benzine :



$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} = CO + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

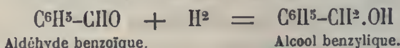
Exposée à l'air et à la lumière, elle absorbe de l'oxygène et se convertit en acide benzoïque :



$$C^6H^5\text{-}CHO + O = C^6H^5\text{-}CO.OH$$

Aldéhyde benzoïque. Acide benzoïque.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, dégagé par l'action de l'eau sur l'amalgame de sodium, l'aldéhyde benzoïque se convertit en alcool benzylique (Friedel) :



$$C^6H^5\text{-}CHO + H^2 = C^6H^5\text{-}CH^2.OH$$

Aldéhyde benzoïque. Alcool benzylique.

Le chlore ou le brome convertissent l'aldéhyde benzoïque en chlorure ou en bromure de benzoyle :



$$C^6H^5\text{-}COH + Cl^2 = HCl + C^6H^5\text{-}COCl$$

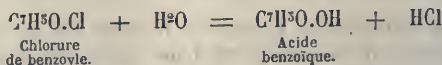
Aldéhyde benzoïque. Chlorure de benzoyle.

Cette réaction, découverte par Liebig et Wœhler, a fait envisager l'aldéhyde benzoïque comme l'hydrure du radical benzoyle C^6H^5-CO.

Lorsqu'on mélange l'essence d'amandes amères brute renfermant de l'acide cyanhydrique avec une solution alcoolique de potasse, ou l'aldéhyde benzoïque pure avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, l'aldéhyde benzoïque se polymérise et se convertit en un corps solide qui est la *benzoïne*, $C^{14}H^{12}O^2$.

Ce corps cristallise en prismes incolores et brillants, fusibles de 133 à 134°. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant.

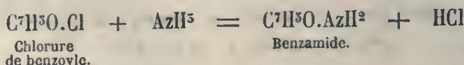
Chlorure de benzoyle, C^6H^5-COCl. — Ce corps se forme aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzoïque ou sur un benzoate sec. C'est un liquide incolore, fortement réfringent, doué d'une odeur particulière, irritante. Il bout à 199°. L'eau le décompose en acide benzoïque et en acide chlorhydrique :



$$C^7H^5O.Cl + H^2O = C^7H^5O.OH + HCl$$

Chlorure de benzoyle. Acide benzoïque.

Sous l'influence de l'ammoniaque, il se convertit en benzamide :



$$C^7H^5O.Cl + AzH^3 = C^7H^5O.AzH^2 + HCl$$

Chlorure de benzoyle. Benzamide.

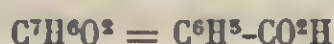
Le chlorure de benzoyle peut échanger son chlore contre d'au-

tres éléments. Lorsqu'on le distille sur de l'iodure de potassium, il se forme du chlorure de potassium et de l'iodure de benzoyle.

Liebig et Wœhler, qui ont découvert ces réactions importantes, ont préparé de même, par double décomposition, le sulfure de benzoyle, le cyanure de benzoyle. Ces expériences sont célèbres : elles forment le point de départ de la *théorie du benzoyle*, qui marque un progrès important dans le développement de la théorie des radicaux. Les formules suivantes indiquent les principales combinaisons du benzoyle $C^7H^5O = C^6H^5\text{-}CO$:

$C^7H^5O.H$	hydrure de benzoyle.
$C^7H^5O.Cl$	chlorure de benzoyle.
$C^7H^5O.I$	iodure de benzoyle.
$(C^7H^5O)^2S$	sulfure de benzoyle.
$C^7H^5O.OH$	acide benzoïque (hydrate de benzoyle).
$C^7H^5O.AzH^2$	benzamide.

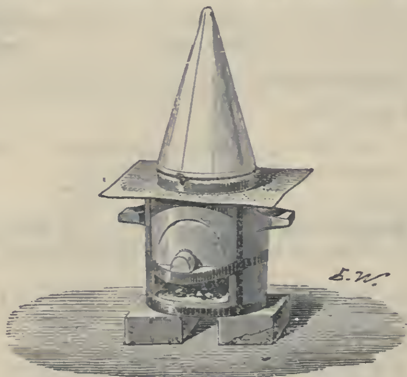
ACIDE BENZOÏQUE.



$$C^7H^6O^2 = C^6H^5\text{-}CO^2H$$

Préparation. — On peut retirer cet acide du benjoin. Pour cela on place cette résine dans une terrine plate sur laquelle on tend une feuille de papier à filtrer qu'on colle sur les bords (*fig.* 151).

Ce diaphragme sert de base à un cône en carton, dont l'ouverture est fixée aux bords de la terrine. On place celle-ci sur une plaque de tôle recouverte d'un peu de sable et on l'expose, pendant trois ou quatre heures, à un feu de charbon modéré. Au bout de ce temps, on laisse refroidir et l'on trouve, soit sur le diaphragme, soit sur la paroi du cône, l'acide benzoïque sous la forme de flocons cristallins, légers et brillants.



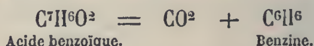
Fi . 151.

On peut aussi faire digérer le benjoin en poudre avec un lait de chaux, ajouter de l'eau, au bout de vingt-quatre heures, porter à l'ébullition et filtrer. L'acide chlorhydrique précipite l'acide benzoïque de la liqueur filtrée qui renferme du benzoate calcique.

En Allemagne, on prépare de grandes quantités d'acide benzoïque en faisant bouillir l'urine concentrée de cheval ou de vache avec de l'acide chlorhydrique. L'acide hippurique que ces urines renferment se dédouble, dans ces conditions, en acide benzoïque et en glycocolle (page 749). L'acide benzoïque cristallise par le refroidissement. On le purifie par sublimation.

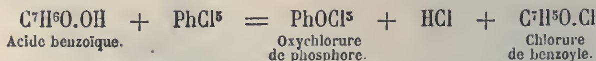
Propriétés. — On l'obtient ainsi en aiguilles ou en lames minces et brillantes. Son odeur est aromatique ; sa saveur faiblement acide. Il fond à 121°. Il bout à 250°.

Il se dissout dans 607 parties d'eau à 0° et dans environ 12 parties d'eau bouillante, qui le laisse déposer par le refroidissement. Lorsqu'on le fait bouillir avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, il fond. Il se volatilise avec la vapeur d'eau. Il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on dirige sa vapeur sur la pierre ponce chauffée au rouge dans un tube de porcelaine, il se dédouble en acide carbonique et en benzine :



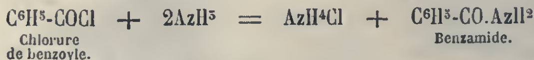
$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} = CO^2 + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Chauffé avec du perchlorure de phosphore, il donne du chlorure de benzoyle :



$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O.OH} + PhCl^5 = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3} + HCl + \underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O.Cl}$$

Benzamide, $C^6H^5\text{-}CO.AzH^2$. — Ce corps prend naissance par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de benzoyle :



$$\underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^6H^5\text{-}COCl} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + \underset{\text{Benzamide.}}{C^6H^5\text{-}CO.AzH^2}$$

Il se forme aussi lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur le benzoate d'éthyle :

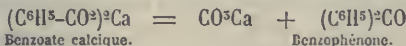


$$\underset{\text{Benzoate d'éthyle.}}{C^6H^5\text{-}CO.OC^2H^5} + AzH^3 = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Benzamide.}}{C^6H^5\text{-}CO.AzH^2}$$

Cristaux clinorhombiques, incolores, brillants, fusibles à 128°,

et pouvant être sublimés sans décomposition. Solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

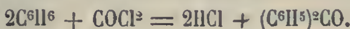
Acétone benzoïque ou **benzophénone**, $C^{13}H^{10}O = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^5$. Ce corps se forme en même temps que la benzine par la distillation sèche du benzoate de calcium (Chancel) :



$$\underset{\text{Benzoate calcique.}}{(C^6H^5\text{-}CO^2)^2Ca} = CO^3Ca + \underset{\text{Benzophénone.}}{(C^6H^5)^2CO}$$

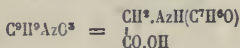
Il se présente en gros prismes orthorhombiques incolores ou légèrement jaunâtres, fusibles de 48 à 49°. Bout à 295°. Insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

Voici un procédé de synthèse très-intéressant de la benzophénone. MM. Friedel et Crafts ont obtenu ce corps en traitant la benzine par le gaz chloroxycarbonique en présence du chlorure d'aluminium :



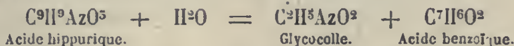
$$2C^6H^6 + COCl^2 = 2HCl + (C^6H^5)^2CO.$$

ACIDE HIPPURIQUE.



$$C^9H^9AzO^3 = \begin{matrix} CH^2.AzH(C^7H^5O) \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

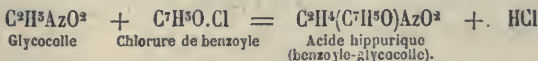
Parmi les dérivés benzoïques, un des plus importants est l'acide hippurique. Ses relations avec la série benzoïque sont dévoilées par le dédoublement que lui fait éprouver l'acide chlorhydrique bouillant, en acide benzoïque et glycocolle (Dessaignes) :



$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^9H^9AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2}$$

Rouelle, Fourcroy et Vauquelin avaient rencontré cet acide dans l'urine de cheval, mais l'avaient confondu avec l'acide benzoïque. Liebig en reconnut la véritable nature en 1830.

M. Dessaignes est parvenu à en faire la synthèse en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la combinaison zincique du glycocolle :



$$\underset{\text{Glycocolle}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Chlorure de benzoyle}}{C^7H^5O.Cl} = \underset{\text{Acide hippurique (benzoyle-glycocolle).}}{C^2H^4(C^7H^5O)AzO^2} + HCl$$

On retire l'acide hippurique de l'urine de cheval ou de vache, en mêlant cette urine avec 2 à 3 fois son volume d'acide chlor-

hydrique concentré. L'acide hippurique s'en dépose en cristaux colorés.

Convenablement purifié, il cristallise en longs prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, il se décompose et donne un sublimé d'acide benzoïque. En même temps il passe une certaine quantité d'un corps oléagineux doué d'une odeur agréable. C'est le cyanure de phényle ou benzonitrile $CAz.C^6H^5$ (page 715).

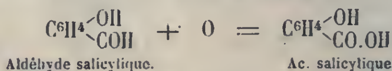
ALDÉHYDE SALICYLIQUE ou HYDRURE DE SALICYLE.



$$C^7H^6O^2 = C^6H^4 \begin{cases} OH \\ COH \end{cases}$$

Ce corps, qui est isomérique avec l'acide benzoïque, existe tout formé dans l'huile essentielle de reine des prés (*Spiræa ulmaria*). Piria l'a obtenu en oxydant la salicine par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (page 686). Il se forme par l'action du chloroforme sur le phénol en présence de la soude caustique (p. 718).

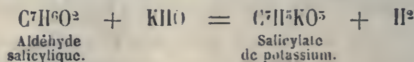
C'est un liquide incolore fortement réfringent. Il bout à 196°,5. Sa densité à 15°,5 est égale à 1,175. Son odeur est agréable, sa saveur brûlante. Il est assez soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une réaction acide. Il colore le perchlorure de fer en violet. Les réactifs oxydants le convertissent en acide salicylique :



$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ COH \end{cases} + O = C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Aldéhyde salicylique. — Ac. salicylique

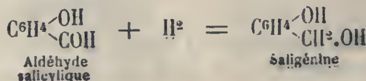
Par l'action de la potasse fondante il se transforme, de même, en acide salicylique avec dégagement d'hydrogène :



$$C^7H^6O^2 + KHO = C^7H^5KO^3 + H^2$$

Aldéhyde salicylique. — Salicylate de potassium.

Saligénine. — Soumis à l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'aldéhyde salicylique fixe H^2 et se convertit en *saligénine* (Reincke et Beilstein) :

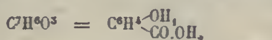


$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ COH \end{cases} + H^2 = C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH^2.OH \end{cases}$$

Aldéhyde salicylique — Saligénine

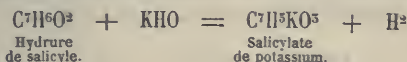
Ce dernier corps se forme, d'après Piria, par le dédoublement de la salicine, sous l'influence des ferments et des acides (page 685). Il cristallise en tables douées d'un éclat nacré ou en petites aiguilles brillantes, fusibles à 82°. Il renferme à la fois un groupe d'alcool primaire $CH^2.OH$ et un oxhydryle phénolique. C'est un alcool-phénol.

ACIDE SALICYLIQUE (ORTHO-OXYBENZOÏQUE).



$$C^7H^6O^3 = C^6H^4\begin{cases}OH_1\\CO.OH_2\end{cases}$$

Modes de formation et préparation. — Ce corps a été découvert par Piria, qui l'a obtenu en 1839 en fondant l'hydrure de salicyle avec de la potasse caustique :

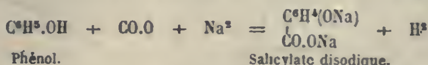


$$\underset{\text{Hydrure de salicyle.}}{C^7H^6O^2} + KHO = \underset{\text{Salicylate de potassium.}}{C^7H^5KO^3} + H^2$$

L'essence de reine des prés le renferme tout formé en même temps que l'hydrure de salicyle. L'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* est du salicylate de méthyle (Cahours), c'est-à-dire de l'acide salicylique dont l'atome d'hydrogène basique a été remplacé par du méthyle.

On prépare ordinairement l'acide salicylique en faisant bouillir de l'huile de Gaultheria avec de la potasse caustique, aussi longtemps qu'il se dégage de l'esprit de bois. Il se forme du salicylate de potassium qu'on décompose par un excès d'acide chlorhydrique. L'acide salicylique se sépare. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

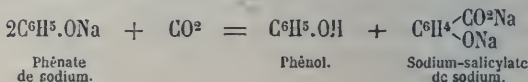
MM. Kolbe et Lautemann ont formé l'acide salicylique par synthèse, en dirigeant un courant de gaz carbonique à travers du phénol dans lequel ils faisaient dissoudre, en même temps, du sodium (page 718). Il s'est formé du salicylate de sodium.



$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + CO.O + Na^2 = \underset{\text{Salicylate disodique.}}{\begin{matrix}C^6H^4(ONa)\\ CO.ONa\end{matrix}} + H^2$$

Ce procédé de synthèse a été avantageusement modifié par M. Kolbe. Il suffit, pour donner naissance à de l'acide salicylique, de traiter le phénate de sodium par un courant de gaz carbonique sec, à une

température de 180°. On chauffe finalement jusqu'à 250°. Le produit de la réaction, débarrassé de l'excès de phénol par distillation, constitue le salicylate disodique :

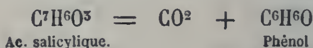


$$2C^6H^5.ONa + CO^2 = C^6H^5.OH + C^6H^4\begin{cases}CO^2Na \\ ONa\end{cases}$$

On reprend le tout par de l'eau, et l'on traite la solution par l'acide chlorhydrique, qui met l'acide salicylique en liberté.

Ce procédé permet d'obtenir rapidement et économiquement de grandes quantités d'acide salicylique.

Propriétés. — L'acide salicylique cristallise de sa solution alcoolique en gros prismes quadrilatères. Il se dépose de l'eau en longues aiguilles. Il fond à 156°. Distillé rapidement avec de la pierre ponce, il se dédouble en gaz carbonique et en phénol :



$$C^7H^6O^3 = CO^2 + C^6H^6O$$

L'acide salicylique est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout dans 1800 parties d'eau froide et dans 20 parties d'eau bouillante. Sa solution aqueuse colore les sels ferriques en violet foncé.

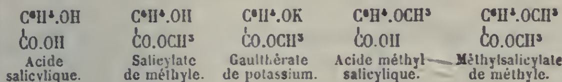
Traité par l'acide nitrique, l'acide salicylique se convertit en acides nitrogénés isomériques, les *acides nitrosalicyliques* $C^7H^5(AzO^2)O^3$. L'un deux, l'acide *β-nitrosalicylique*, cristallise en longues aiguilles incolores, renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Lorsqu'on le chauffe, il la perd et fond de 144 à 145°. Il est peu solubl dans l'eau froide. Sa solution est colorée en rouge de sang par l perchlorure de fer. Cet acide prend naissance lorsqu'on fait bouilli longtemps l'indigo avec l'acide nitrique. On l'a nommé longtemps acide *indigotique.*

L'acide salicylique possède les propriétés antiseptiques du phénol, sans présenter, au point de vue de l'odeur et de la causticité, les inconvénients de ce dernier.

Salicylate de méthyle, $C^7H^5(CH^3)O^3$. — M. Cahours a reconnu que l'huile de *Gaultheria*, connue sous le nom d'essence de Wintergreen, est le salicylate de méthyle. Purifié, ce corps se présente sous forme d'une huile incolore, douée d'une odeur agréable. Il

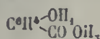
bout à 223°,7. Sa densité à 0° est égale à 1,1969. Il possède, comme les phénols, le caractère d'un acide faible. Lorsqu'on ajoute à du salicylate de méthyle une solution concentrée de potasse, on obtient un précipité de gaulthérate de potassium.

M. Cahours a signalé l'existence d'un isomère du salicylate de méthyle. C'est l'*acide méthylsalicylique*. Les formules suivantes indiquent la constitution de ces corps :

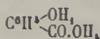


$C^6H^4.OH$	$C^6H^4.OH$	$C^6H^4.OK$	$C^6H^4.OCH^3$	$C^6H^4.OCH^3$
$CO.OH$	$CO.OCH^3$	$CO.OCH^3$	$CO.OH$	$CO.OCH^3$
Acide salicylique.	Salicylate de méthyle.	Gaulthérate de potassium.	Acide méthyl-salicylique.	Méthylsalicylate de méthyle.

ACIDES MÉTOXYBENZOÏQUE ET PAROXYBENZOÏQUE.



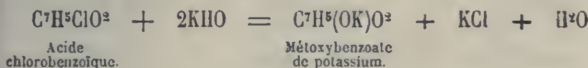
$C^6H^4\begin{cases}OH_1\\CO.OH_3\end{cases}$



$C^6H^4\begin{cases}OH_1\\CO.OH_4\end{cases}$

Ces deux acides sont isomériques, avec l'acide salicylique (page 700).

Acide métoxybenzoïque. — Il se forme dans diverses circonstances, particulièrement lorsqu'on chauffe un dérivé chloré de l'acide benzoïque, l'acide métachlorobenzoïque avec la potasse :



$$C^7H^5ClO^2 + 2KHO = C^7H^5(OK)O^2 + KCl + H^2O$$

Acide chlorobenzoïque. — Métoxybenzoate de potassium.

C'est une poudre cristalline formée de tables quadratiques ; quelquefois il est en cristaux mamelonnés. Il est anhydre ; il fond à 200°. Il peut être distillé sans altération. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout plus facilement dans l'eau bouillante

Acide paroxybenzoïque. — Il prend naissance dans une circonstance remarquable. Nous avons vu que le phénol fixe l'acide carbonique en présence du sodium pour former du salicylate de sodium. Lorsqu'on remplace le sodium par le potassium, il se forme, en vertu de la même réaction, du paroxybenzoate de potassium. Le même sel prend naissance lorsqu'on chauffe du phénate de *potassium* de 210 à 220°, dans un courant d'acide carbonique. Au-dessous de 150°, il ne se forme que du salicylate (page 752).

L'acide paroxybenzoïque cristallise en prismes clinorhombiques

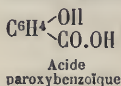
transparents, renfermant une molécule d'eau de cristallisation. Anhydre, il fond à 210° en se décomposant partiellement en phénol et en acide carbonique. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'acide salicylique. Sa solution aqueuse ne se colore pas en violet par le perchlorure de fer.

ALDÉHYDE ET ACIDE ANISIQUES.

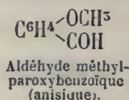
Lorsqu'on chauffe les essences d'anis, de fenouil ou d'estragon avec l'acide nitrique, on les convertit en une huile incolore douée d'une odeur d'épices, bouillant à 248°. C'est l'*aldéhyde anisique*, $C^8H^8O^2$. Par une oxydation plus complète cette aldéhyde se convertit en *acide anisique*, $C^8H^8O^3$. Ce dernier se dépose de l'eau chaude en longues aiguilles et de l'alcool en prismes rhomboïdaux. Il fond à 185° et distille sans altération vers 280°. Chauffé avec la baryte, il se dédouble en acide carbonique et en anisol (page 719).

L'aldéhyde et l'acide anisique présentent des relations de composition simples avec l'acide paroxybenzoïque.

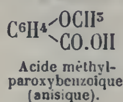
L'aldéhyde anisique est l'aldéhyde *méthyl-paroxybenzoïque*; l'acide anisique est l'acide *méthyl-paroxybenzoïque* ·



Acide paroxybenzoïque



Aldéhyde méthyl-paroxybenzoïque (anisique).

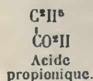


Acide méthyl-paroxybenzoïque (anisique).

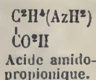
TYROSINE.



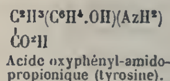
Ce corps paraît se rattacher aux composés précédemment décrits. Il peut être envisagé comme de l'acide amidopropionique (page 578), dont un atome d'hydrogène serait remplacé par le groupe $C^6H^4.OH$ (paroxyphényle) tel qu'il existe dans l'acide paroxybenzoique :



Acide propionique.



Acide amido-propionique.



Acide oxyphényl-amido-propionique (tyrosine).

La tyrosine est un produit de dédoublement d'un grand nombre

de matières azotées de l'économie animale. On la prépare en faisant bouillir pendant 16 heures de la corne (1 part.) réduite en copeaux avec de l'acide sulfurique (2 part.) étendu de 4 fois son volume d'eau. On neutralise par un lait de chaux, on filtre, on réduit la liqueur de moitié, on acidifie par l'acide sulfurique, et l'on ajoute un excès de carbonate de plomb.

La solution qui renferme la tyrosine à l'état de sel de plomb est décomposée par l'hydrogène sulfuré, filtrée et évaporée. La tyrosine cristallise et est purifiée par plusieurs cristallisations. Les eaux mères retiennent de la leucine.

La tyrosine se présente en longues aiguilles incolores souvent réunies en houppes peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid, plus solubles à chaud, insolubles dans l'éther. Elle forme des combinaisons définies avec les acides et avec les bases. Fondue avec la potasse caustique, elle se dédouble en acide paroxybenzoïque, acide acétique et ammoniaque.

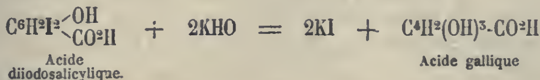
La tyrosine peut être reconnue à l'aide de la réaction suivante. Lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse avec une solution aussi neutre que possible de nitrate mercurique, elle forme un précipité volumineux jaunâtre, qui se colore en rouge cuivre foncé par l'ébullition avec de l'acide azotique renfermant une petite quantité d'acide azoteux.

ACIDE GALLIQUE.



$$C^7H^6O^5 = C^6H^2(OH)^3\text{-}CO.OH$$

Cet acide offre des relations étroites avec l'acide salicylique. C'est l'acide dioxysalicylique. M. Lautemann l'a obtenu en traitant l'acide diiodosalicylique par les alcalis :

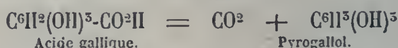


$$\underset{\text{Acide diiodosalicylique.}}{C^6H^2I^2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO^2H\end{matrix}} + 2KHO = 2KI + \underset{\text{Acide gallique}}{C^4H^2(OH)^3\text{-}CO^2H}$$

Nous savons d'ailleurs que l'acide gallique est un produit de dédoublement de l'acide tannique (page 687). Pour le préparer, on expose à l'air des noix de galle, grossièrement pulvérisées et humectées, en ayant soin de renouveler l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. Au bout de deux à trois mois, on sépare de la masse,

par une forte compression, un liquide noir, et l'on épuise le résidu solide par l'eau bouillante. L'acide gallique cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée. On le purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

L'acide gallique forme de longues aiguilles soyeuses, qui renferment une molécule d'eau de cristallisation. Il est sans odeur. Sa saveur est astringente et légèrement acide. Chauffé à 100°, il perd du gaz carbonique et se convertit en un corps qui se sublime en lamelles d'un blanc éclatant. C'est l'acide pyrogallique ou pyrogallol (page 737) qu'on emploee en photographie :



$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2(OH)^3\text{-}CO^2H} = CO^2 + \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3(OH)^3}$$

L'acide gallique se dissout dans 100 parties d'eau froide, dans 3 parties d'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Sa solution, exposée au contact de l'air, absorbe peu à peu l'oxygène ; en même temps elle se colore et dégage du gaz carbonique.

Expérience — Dans une éprouvette remplie de mercure et purgée de bulles d'air, je fais passer d'abord une solution récemment bouillie d'acide gallique, puis de l'eau de baryte privée d'air. Il se forme un précipité blanc, qui passe immédiatement au bleu si j'introduis quelques bulles d'oxygène. Ce changement de couleur est l'indice d'une oxydation, favorisée, dans ce cas, par la présence de l'alcali.

XYLÈNES ET DÉRIVÉS.



$$C^8H^{10} = C^6H^4(CH^3)^2$$

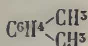
La partie de l'huile de goudron qui bout de 136 à 139° renferme un mélange de carbures d'hydrogène isomériques, mélange qu'on a désigné sous le nom de xylène. Ce corps est la diméthylbenzine $C^6H^4\begin{smallmatrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix}$ et peut exister sous trois modifications différentes, comme tous les dérivés bisubstitués de la benzine (page 699).

La *métaxylène* qui bout à 137° prédomine dans le mélange des xylènes que l'on peut retirer du goudron de l'huile. Oxydé par l'acide chromique, ce corps se convertit en acide isophtalique, $C^6H^4(CO.OH)^2$.

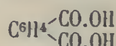
L'*orthoxylène* est un liquide incolore bouillant de 140° à 141°. L'acide nitrique le convertit en acide orthotoluique.

Le *paraxylène* est solide et cristallise en prismes clinorhombiques fusibles à 15°. Il bout de 136 à 137°. L'acide nitrique étendu le convertit en acide paratoluique. Oxydé par l'acide chromique, il fournit l'acide téréphtalique.

Un grand nombre de dérivés se rattachent à ces xylènes isomériques. Un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être remplacés soit dans le noyau benzénique, soit dans les chaînes méthyliques par du chlore, du brome ou par des groupes OH, AzO^2, AzH^2. Les chaînes méthyliques peuvent s'oxyder lorsqu'on fait bouillir les xylènes avec de l'acide nitrique ou avec de l'acide chromique, comme on l'a vu plus haut. Dans ce cas, le groupe CH^3 fait place au groupe carboxyle CO.OH, et les carbures $C^6H^4(CH^3)^2$ se convertissent soit en acides toluiques, soit en acides phtaliques, qui existent les uns et les autres sous trois modifications isomériques :

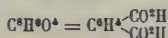

Xylènes.


Acides toluiques.


Acides phtaliques.

Ne pouvant décrire ici tous ces corps, nous nous bornons à donner quelques courtes indications sur l'acide phtalique et ses isomères.

ACIDES PHTALIQUES.



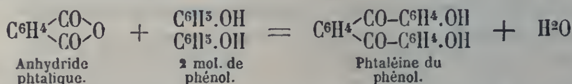
Acide phtalique ordinaire ou orthophtalique. — Laurent a obtenu ce corps en soumettant la naphtaline à une longue ébullition avec l'acide nitrique. Il cristallise en paillettes ou en prismes épais et courts, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Il fond à 178° et perd de l'eau à une température plus élevée en se transformant en anhydride phtalique :


Acide phtalique. Anhydride phtalique.

Anhydride phtalique. — Il cristallise en longues aiguilles bril-

lantes, fusibles de 127 à 128°. Il bout à 277°. Il possède une propriété remarquable qui a été découverte par M. A. Baeyer et dont l'industrie a su tirer parti. Chauffé avec les phénols, il s'y combine avec élimination d'eau pour former des composés qui ont été désignés sous le nom de *phtaléines*.

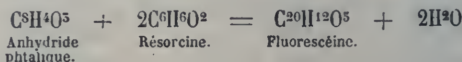
Ainsi, lorsqu'on chauffe le phénol ordinaire avec l'anhydride phtalique, 2 molécules de phénol se fixent sur une molécule d'anhydride phtalique avec élimination d'une molécule d'eau, et l'on obtient la phtaléine du phénol :



$$C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + \begin{matrix}C^6H^5.OH\\C^6H^5.OH\end{matrix} = C^6H^4\langle{}^{CO-C^6H^4.OH}_{CO-C^6H^4.OH} + H^2O$$

Anhydride phtalique. — 2 mol. de phénol. — Phtaléine du phénol.

Lorsqu'on chauffe la résorcine (page 677) avec l'anhydride phtalique, 2 molécules d'eau sont éliminées et l'on obtient un corps que M. Baeyer a désigné sous le nom de *fluorescéine* :



$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O^2 = C^{20}H^{12}O^5 + 2H^2O$$

Anhydride phtalique. — Résorcine. — Fluorescéine.

La fluorescéine forme des grains cristallins d'un rouge orangé. Insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, elle se dissout aisément dans les alcalis ou les carbonates alcalins. Ses solutions étendues sont jaunes et présentent une magnifique fluorescence verte. De là le nom de fluorescéine.

La *fluorescéine tétrabromée*, $C^{20}H^8Br^4O^5$, est employée en teinture sous le nom d'*éosine*. Elle communique à la soie une magnifique teinte d'un rouge rose.

Acide téréphtalique (*paraphtalique*). — M. Cailliot a obtenu ce corps en soumettant l'essence de térébenthine à une longue ébullition avec l'acide nitrique étendu. Le même acide se forme par l'oxydation, au moyen d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, du paraxylène et, en général, de tous les dérivés bisubstitués de la benzine, avec deux chaînes latérales, et appartenant à la parasérie. Poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Se sublime sans fondre et sans se décomposer.

Acide isophtalique (*métaphtalique*) se forme par l'oxydation du métaxylène. Longs cristaux minces incolores, peu solubles dans

l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles au-dessus de 300°. Peut être sublimé sans décomposition.

TRIMÉTHYLBENZINES ET ISOMÈRES.

C^9H^{12}

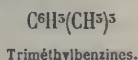
Les carbures d'hydrogène, C^9H^{12}, dérivent de la benzine par substitution :

1° De trois groupes méthyliques à trois atomes d'hydrogène;

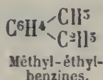
2° D'un groupe méthylique et d'un groupe éthylique à 2 atomes d'hydrogène;

3° D'un groupe propyle ou isopropyle à un atome d'hydrogène.

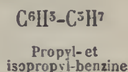
Leur constitution est exprimée, par conséquent, par les formules suivantes:



Triméthylbenzines.



Méthyl-éthyl-benzines.

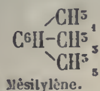


Propyl- et isopropyl-benzine

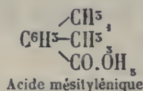
Triméthylbenzines. — On n'en connait que deux, savoir, le mésitylène et le pseudocumène :

Mésithylène $C^6H^3(CH^3)^3$ 1:3:5. C'est la triméthylbenzine symétrique, les 3 groupes méthyliques occupant les positions 1 : 3 : 5. On l'obtient en distillant l'acétone avec un égal volume d'acide sulfurique étendu d'un demi-volume d'eau. On modère la réaction en ajoutant du sable au mélange.

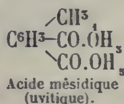
Le mésitylène est un liquide doué d'une odeur agréable. Il bout à 163°. Soumis à l'ébullition avec l'acide nitrique étendu, il s'oxyde et fournit successivement les trois acides suivants, dans lesquels un, deux ou trois groupes méthyliques sont convertis en groupes carboxyle CO^2H :



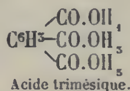
Mésitylène.



Acide mésitylénique



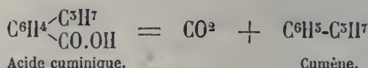
Acide mésidique (uvitique).



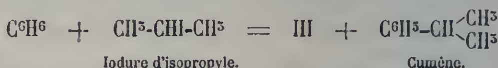
Acide trimésique.

Pseudocumène, $C^6H^3(CH^3)^3$ 1 : 3 : 4. Il existe, en même temps que le mésitylène, dans le goudron de houille, mais il n'en peut être séparé par distillation fractionnée. On l'a obtenu par synthèse en traitant par le sodium un mélange d'iodure de méthyle et de paraxylène bromé. Il bout à 166°.

Cumène ou isopropylbenzine, $C^6H^5\text{-}C^3H^7$. — Gerhardt et Cahours ont obtenu ce corps en distillant avec la chaux l'acide cuminique :

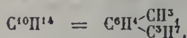


On peut l'obtenir par synthèse en traitant par le chlorure d'aluminium (page 759) un mélange de benzine et d'iodure d'isopropyle :



C'est un liquide incolore bouillant à 151°.

CYMÈNE ET DÉRIVÉS.



Le cymène, produit de déshydratation du camphre (page 706), est la méthyle-propylbenzine. On l'a obtenu en effet, par synthèse, en traitant par le sodium un mélange de toluène bromé $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH^3_{\,1}}{\diagdown Br_{4}}$ et d'iodure de propyle.

Il existe tout formé dans l'essence de camomille romaine (*Cuminum Cyminum*), qui renferme en même temps le cuminol ou aldéhyde cuminique $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C^3H^7}{\diagdown COH}$.

On le trouve aussi dans l'essence de thym, où il est mélangé avec le thymol.

Le meilleur moyen de préparer le cymène consiste à distiller le camphre des laurinées avec le persulfure de phosphore.

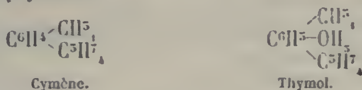
Le cymène est un liquide doué d'une odeur agréable, bouillant à 175-176°. Densité à 0° = 0,872.

THYMOL OU CAMPHRE DE THYM.

Ce corps, qui est un phénol, présente certains rapports de composition avec les camphres proprement dits :

$C^{10}H^{20}O^2$	menthol.
$C^{10}H^{18}O^2$	bornéol.
$C^{10}H^{18}O$	camphol.
$C^{10}H^{14}O$	thymol.

Le thymol et son isomère le *carvacrol* se rattachent au cymène. Ce sont des oxycymènes :



Nous ne décrirons ici que le thymol.

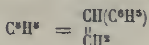
Ce corps se rencontre, en même temps que le cymène et le thymène $C^{10}H^{16}$, dans l'essence de thym (*Thymus serpyllum*) et dans les huiles essentielles de *Ptychotis ajowan* et de *Monarda punctata*. Pour le préparer on traite ces essences par la potasse caustique, on filtre pour séparer les carbures d'hydrogène insolubles et on précipite la solution potassique par l'acide chlorhydrique.

Le thymol cristallise en grandes lames incolores fusibles à 44°. Il bout à 230°. Il jouit de propriétés antiseptiques.

COMPOSÉS AROMATIQUES NON SATURÉS.

Les dérivés benzéniques que nous avions étudiés jusqu'ici sont formés par substitution d'éléments ou de groupes saturés à l'hydrogène de la benzine. On connaît un certain nombre de composés aromatiques renfermant des groupes non saturés et qui, en conséquence, peuvent fixer directement du chlore, du brome ou de l'hydrogène. Parmi ces composés, nous citerons en particulier et nous décrirons brièvement un carbure d'hydrogène, le styrolène, et les combinaisons cinnamiques.

STYROLÈNE OU PHÉNYL-ÉTHYLÈNE.

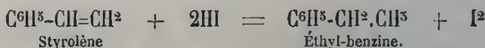


Ce corps, qui peut être envisagé comme de l'éthylène dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par un groupe phénylique, existe tout formé dans le styrax, suc épaissi de l'écorce du *Liquidambar orientale*. Pour l'en retirer on soumet ce baume, fondu dans l'eau bouillante, à l'action d'un courant de vapeur qui entraîne le styrolène. Ce dernier se forme aussi lorsqu'on distille l'acide

cinnamique avec la chaux (page 764). De là le nom de *cinnamène* qu'on lui donne quelquefois.

Il se présente sous forme d'un liquide mobile, fortement réfringent, doué d'une odeur agréable.

Le styrolène retiré du styrax est doué du pouvoir rotatoire, propriété qui paraît due au mélange d'un corps étranger. Le carbure d'hydrogène obtenu artificiellement est inactif. Il bout de 144 à 145°. Densité à 0° = 0,925. Il se polimérise à la longue lorsqu'on le conserve, rapidement lorsqu'on le chauffe, en se convertissant en *métastyrolène*, masse amorphe et transparente, qui se dédouble de nouveau en styrolène par la distillation. Composé non saturé, le styrolène fixe directement deux atomes de chlore ou de brome. Le dibromure $C^8H^8Br^2$ cristallise en lames ou en aiguilles fusibles à 69°. Chauffé avec de l'acide iodhydrique, le styrolène fixe l'hydrogène et se convertit en éthylbenzine :



$$\underset{\text{Styrolène}}{C^6H^5\text{-}CH{=}CH^2} + 2HI = \underset{\text{Éthyl-benzine.}}{C^6H^5\text{-}CH^2.CH^3} + I^2$$

ALDÉHYDE CINNAMIQUE.



$$C^9H^8O = \begin{matrix} CH.C^6H^5 \\ \| \\ CH.CHO \end{matrix}$$

Ce corps existe tout formé dans les huiles essentielles de cannelle et de cassia. Il se forme par distillation d'un mélange de cinnamate et de formiate de baryum en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance aux aldéhydes de la série grasse, dans les mêmes conditions (page 579). Enfin on l'a préparé par synthèse en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde ordinaire et d'aldéhyde benzoïque :



$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5.CHO} + \underset{\text{Aldéhyde}}{CH^3.CHO} = \underset{\text{Aldéhyde cinnamique.}}{C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO} + H^2O$$

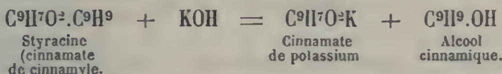
L'aldéhyde cinnamique est une huile incolore, plus dense que l'eau. Son odeur est aromatique. Exposée à l'air, elle s'oxyde et se convertit en acide cinnamique. Elle forme une combinaison cristallisable avec le bisulfite de sodium, propriété qui permet de l'extraire facilement de l'huile de cannelle

ALCOOL CINNAMIQUE.



$$C^9H^{10}O = \begin{matrix} CH-C^6H^5 \\ \| \\ CH-CH^2.OH \end{matrix}$$

La *styracine*, que l'on peut retirer du styrax, est un cinnamate de cinnamyle, combinaison d'acide et d'alcool cinnamiques :



$$\underset{\text{Styracine (cinnamate de cinnamyle.}}{C^9H^7O^2.C^9H^9} + KOH = \underset{\text{Cinnamate de potassium}}{C^9H^7O^2K} + \underset{\text{Alcool cinnamique.}}{C^9H^9.OH}$$

L'alcool cinnamique cristallise en aiguilles brillantes peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Il fond à 33° et bout sans décomposition à 250°

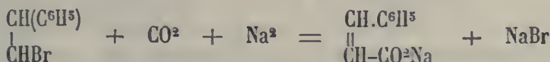
ACIDE CINNAMIQUE (PHÉNYLACRYLIQUE).



$$C^9H^8O^2 = \begin{matrix} CH.C^6H^5 \\ \| \\ CH-CO.OH \end{matrix}$$

Cet acide se rencontre tout formé dans les baumes de Tolu, du Pérou, dans le styrax, dans certains benjoins. Il prend naissance par l'oxydation ménagée de l'aldéhyde et de l'alcool cinnamiques. On l'a obtenu par synthèse à l'aide de deux méthodes dignes d'intérêt.

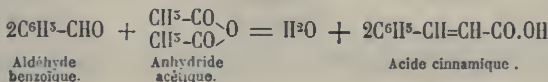
1° On traite par le sodium et l'acide carbonique un des dérivés bromés du styrolène :



$$\begin{matrix} CH(C^6H^5) \\ | \\ CHBr \end{matrix} + CO^2 + Na^2 = \begin{matrix} CH.C^6H^5 \\ \| \\ CH-CO^2Na \end{matrix} + NaBr$$

Cette réaction, analogue à celle qui donne naissance à l'acide salicylique (page 751), fixe la constitution de l'acide cinnamique.

2° On chauffe l'aldéhyde benzoïque avec l'anhydride acétique, en présence de l'acétate de sodium qui agit, dans cette circonstance, comme réactif déshydratant :



$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^6H^5-CHO} + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\begin{matrix} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{matrix}\!\!>O} = H^2O + \underset{\text{Acide cinnamique .}}{2C^6H^5-CH=CH-CO.OH}$$

Cette réaction, découverte par M. Perkin, peut être appliquée à la synthèse d'autres acides aromatiques.

Propriétés. — L'acide cinnamique est solide et sans odeur. Il se dépose de l'eau chaude en fines aiguilles incolores, de l'alcool en gros prismes. Il fond à 133°. Chauffé brusquement, il distille presque sans altération à 290°. Distillé avec la chaux, ou chauffé avec de l'eau vers 200°, il se dédouble en acide carbonique et en styrolène :



$$C^9H^8O^2 = CO^2 + C^8H^8.$$

Fondu avec la potasse, il se dédouble en acide acétique et en acide benzoïque :



$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH{=}CO^2H + 2KOH = C^6H^5\text{-}CO^2K + CH^3\text{-}CO^2K + H^2.$$

L'acide nitrique concentré convertit l'acide cinnamique en deux *acides nitrocinnamiques* isomériques $C^9H^7(AzO^2)O^2$, savoir : l'acide orthonitrocinnamique, fusible à 232°, et l'acide paranitrocinnamique, fusible à 265°.

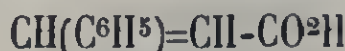
L'acide cinnamique peut fixer directement deux atomes de chlore, de brome, d'hydrogène, pour former des combinaisons saturées. Sous l'influence de l'amalgame de sodium, il se convertit en acide *hydrocinnamique* ou *phénylpropionique*, $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, acide cristallisable en fines aiguilles incolores fusibles à 47°5 ; point d'ébullition 280°. Les formules suivantes expriment les relations entre les acides acrylique et propionique d'une part, cinnamique et hydrocinnamique de l'autre :



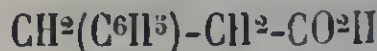
$CH^2{=}CH\text{-}CO^2H$
Acide acrylique



$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$
Acide propionique.



$CH(C^6H^5){=}CH\text{-}CO^2H$
Acide cinnamique (phénylacrylique).



$CH^2(C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$
Acide hydrocinnamique phénylpropionique).

Les cinnamates ressemblent aux benzoates. Le perchlorure de fer produit dans leur solution un précipité jaune.

INDIGO.



$C^{16}H^{10}Az^2O^2$

On retire l'indigo de différentes espèces de plantes appartenant

au genre *Indigofera*. Le pastel (*Isatis tinctoria*) fournit, de même, une matière colorante identique avec l'indigo.

Dans l'Inde, on prépare l'indigo en faisant macérer les tiges et les feuilles des indigofera, recueillies à l'époque de la floraison, avec de l'eau, dans des cuves où on les abandonne à la fermentation. Au bout de 12 à 15 heures, on introduit le liquide dans d'autres cuves et l'on agite vivement au contact de l'air, opération qui donne lieu à la formation d'un précipité bleu. On soutire alors la liqueur brune et l'on fait bouillir le dépôt dans des chaudières de cuivre ; on l'exprime ensuite dans des toiles, on le divise en morceaux cubiques et on fait sécher. C'est sous cette forme que l'indigo est livré au commerce.

L'indigo n'est pas contenu tout formé dans les plantes qui servent à son extraction. M. Schunck admet que celles-ci renferment une substance voisine des glucosides, l'*indican*, qui se dédoublerait par la fermentation en indigo et en *indoglucine*, $C^6H^{10}O^6$.

L'indigo du commerce renferme de 50 à 90 pour 100 de matière colorante. Il se présente sous forme de morceaux généralement irréguliers, quelquefois cubiques, dont la nuance varie du bleu violet au bleu noirâtre. Le plus estimé présente de brillants reflets cuivrés.

Synthèse de l'indigo. — Dans ces derniers temps on a fait connaître diverses réactions applicables à la synthèse de l'indigo et dont la science est redevable principalement aux beaux travaux de M. Baeyer. Le cadre dans lequel nous devons nous renfermer ne nous permettant pas de les exposer d'une façon complète, nous nous bornons aux indications suivantes :

1° Le chlorure d'isatine qui sera décrit plus loin (page 769), dissous dans l'acide acétique et traité par la poudre de zinc, donne une liqueur incolore qui, exposée à l'air, se colore en bleu et laisse déposer des cristaux d'indigotine. Le sulfhydrate d'ammonium en solution exerce encore plus rapidement cette action réductrice. (A. Baeyer et Emmerling et A. Baeyer.)

2° Il existe normalement dans l'urine humaine et l'on peut préparer artificiellement un sel connu sous le nom d'*indoxylsulfate de potassium*. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air ou qu'on le traite par les oxydants faibles, il se convertit en indigo. (Baumann et Tiemann.)

L'indoxylsulfate de potassium, $C^8H^6AzO.SO^3K$, est un dérivé de l'indoxyle $C^8H^6(OH)Az$. Rapportée à ce dernier, la transformation

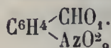
du dérivé sulfonique en indigo serait représentée par l'équation suivante :



$$\underset{\text{Indoxyle.}}{2C^8H^6(OH)Az} + O^2 = \underset{\text{Indigo.}}{C^{16}H^{10}Az^2O^2} + 2H^2O$$

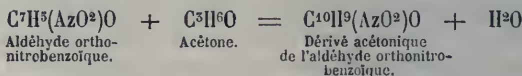
3° Par l'action de l'ozone, l'indol (page 770) se convertit en indigo (Nencki).

4° M. A. Baeyer a réalisé récemment une nouvelle synthèse de l'indigo en prenant pour point de départ un dérivé nitrogéné de l'essence d'amandes amères, savoir : l'aldéhyde orthonitrobenzoïque



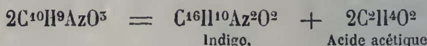
$C^6H^4\langle^{CHO_1.}_{AzO^2{}_2}$

Ce corps réagit sur l'acétone, en présence de la soude caustique en formant un corps $C^{10}H^9AzO^3$, qui renferme les éléments de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque plus ceux de l'acétone, moins une molécule d'eau :



$$\underset{\text{Aldéhyde ortho-nitrobenzoïque.}}{C^7H^5(AzO^2)O} + \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} = \underset{\text{Dérivé acétonique de l'aldéhyde orthonitro-benzoïque.}}{C^{10}H^9(AzO^2)O} + H^2O$$

Sous l'influence d'un excès de soude, ce dérivé se dédouble en acide acétique et en indigo :



$$2C^{10}H^9AzO^3 = \underset{\text{Indigo.}}{C^{16}H^{10}Az^2O^2} + \underset{\text{Acide acétique}}{2C^2H^4O^2}$$

Propriétés. — L'indigo pur prend le nom d'indigotine. On peut l'obtenir, à cet état, en chauffant l'indigo du commerce dans un courant d'hydrogène, ou en le sublimant par petites portions entre deux verres de montre (Chevreul). Il se présente alors sous forme de prismes orthorhombiques à 4 ou à 6 faces. Chauffé avec précaution et par petites portions, il se volatilise. Sa densité de vapeur répond à la formule $C^{16}H^{10}Az^2O^2$.

L'indigotine est insoluble dans l'eau, dans l'alcool froid et dans l'éther. L'alcool et l'essence de térébenthine bouillante en dissolvent de petites quantités.

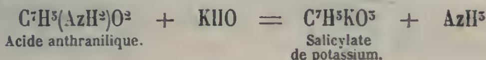
L'acide sulfurique concentré et mieux encore l'acide sulfurique fumant dissolvent l'indigo à 50 ou 60°, avec une belle couleur bleue et avec formation de deux acides, l'acide *sulfindigotique* et l'acide *sulfopurpurique.* La solution d'indigo dans l'acide sulfurique sert en

teinture. On la prépare en faisant dissoudre l'indigo, à chaud, dans un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique ordinaire.

La solution bleue qu'on obtient ainsi porte le nom de *sulfate d'indigo, bleu de Saxe ou bleu de composition.*

L'acide azotique étendu et bouillant convertit l'indigo en isatine. L'acide concentré le transforme d'abord en acide nitrosalicylique $C^7H^5(AzO^2)O^3$ (page 752) puis en acide picrique.

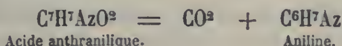
Lorsqu'on le chauffe avec de la potasse caustique, l'indigo se convertit en *acide anthranilique* $C^7H^5(AzH^2)O^2$ ou en acide salicylique qui se forme aux dépens de l'acide anthranilique.



$$C^7H^5(AzH^2)O^2 + KHO = C^7H^5KO^3 + AzH^3$$

Acide anthranilique. Salicylate de potassium.

Lorsqu'on distille l'indigo avec de la potasse, il passe de l'aniline, formée probablement aux dépens de l'acide anthranilique qui a d'abord pris naissance.



$$C^7H^7AzO^2 = CO^2 + C^6H^7Az$$

Acide anthranilique. Aniline.

Indigo blanc $C^{16}H^{12}Az^2O^2$.— Ce corps qui a été découvert par M. Chevreul, en 1812, résulte de l'action de l'hydrogène naissant sur l'indigo. Il se produit lorsqu'on soumet cette substance à l'action des lessives alcalines en présence de matières réductrices telles que les acides sulfureux et phosphoreux, l'hydrogène sulfuré, le fer, le zinc, les hydrates ferreux et stanneux.



$$C^{16}H^{10}Az^2O^2 + H^2 = C^{16}H^{12}Az^2O^2$$

On prépare ordinairement l'indigo blanc, en plaçant dans un vase un mélange d'indigo, de sulfate ferreux, de chaux éteinte et d'eau chaude. Le vase, exactement rempli et hermétiquement bouché étant abandonné pendant deux jours, on obtient une solution alcaline, claire, qu'on décante et qu'on sursature par l'acide chlorhydrique, à l'abri du contact de l'air. Il se forme un dépôt d'indigo blanc qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave rapidement à l'eau bouillie et qu'on fait sécher dans le vide.

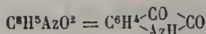
Le corps ainsi obtenu est d'un blanc sale, sans odeur et sans saveur. Il est insoluble dans l'eau ; il se dissout, avec une couleur

jaune, dans l'alcool, dans l'éther et dans les lessives alcalines. Au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et se convertit en indigo bleu. L'acide azotique opère cette transformation rapidement.

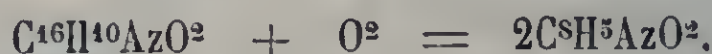
Usages. — L'indigo est d'un grand usage dans la teinture. Le principe de son application est la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc par les agents réducteurs. L'indigo blanc réduit, soluble dans les liqueurs alcalines, se fixe sur la fibre textile et se convertit de nouveau en indigo bleu par l'exposition à l'air. Le mélange indiqué plus haut pour obtenir l'indigo blanc (sulfate ferreux, indigo, chaux et eau) est le plus fréquemment employé. Il constitue ce que l'on nomme la *cuve au vitriol.*

MM. Schützenberger et de Lalande ont décrit récemment un procédé de teinture à l'indigo, fondé sur l'emploi de l'hydrosulfite de sodium (page 100).

ISATINE.


$$C^8H^5AzO^2 = C^6H^4{<}^{CO}_{AzH}{>}CO$$

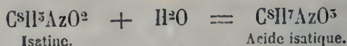
Ce corps a été découvert par MM. Erdmann et Laurent en 1841. C'est le produit de l'oxydation de l'indigo par l'acide azotique faible :


$$C^{16}H^{10}AzO^2 + O^2 = 2C^8H^5AzO^2.$$

L'isatine pure cristallise tantôt en gros prismes aurore foncé, tantôt en petits prismes d'un jaune rougeâtre et doués d'un vif éclat. Elle est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool. Les solutions sont rouge brun. Renfermant 2 groupes acétoniques CO, l'isatine peut former avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisable. Distillée avec de la potasse, elle donne de l'aniline :

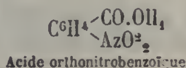

$$\underset{\text{Isatine}}{C^8H^5AzO^2} + 4KHO = 2CO^3K^2 + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7Az} + H^2$$

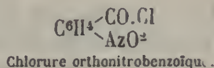
Elle se dissout dans les alcalis en donnant des solutions violettes qui deviennent jaunes par l'ébullition, l'isatine se convertissant en acide isatique :


$$\underset{\text{Isatine.}}{C^8H^5AzO^2} + H^2O = \underset{\text{Acide isatique.}}{C^8H^7AzO^3}$$

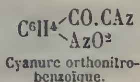
Synthèse. — L'isatine a été obtenue par synthèse, à l'aide de di-

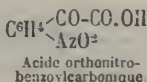
verses méthodes, parmi lesquelles nous indiquerons la suivante, qui est due à M. Baeyer. Le point de départ est le chlorure de l'acide l'orthonitrobenzoïque :


Acide orthonitrobenzoïque

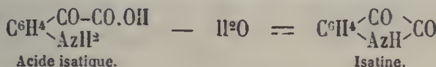

Chlorure orthonitrobenzoïque.

On le convertit en cyanure et celui-ci, par hydratation, en acide orthonitrobenzoyle-carbonique :

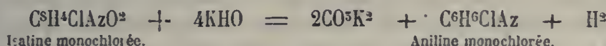

Cyanure orthonitrobenzoïque.


Acide orthonitrobenzoylcarbonique

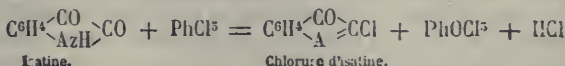
Ce dernier acide donne par réduction un acide amidé, l'acide isatique, lequel se convertit en isatine par déshydratation :


Acide isatique. Isatine.

Action du chlore. — Soumise à l'action du chlore, l'isatine donne des produits de substitution. Ces derniers se dédoublent sous l'influence de la potasse, comme l'isatine elle-même, en donnant des *anilines chlorées* (Hofmann) :

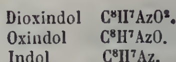

Isatine monochlorée. Aniline monochlorée.

Lorsqu'on chauffe l'isatine avec du perchlorure de phosphore en présence de la benzine, on obtient le chlorure d'isatine, qui peut servir à la synthèse de l'indigo (page 765) :


Isatine. Chlorure d'isatine.

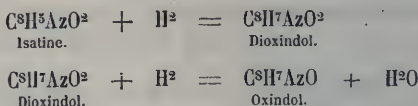
PRODUITS DE RÉDUCTION DE L'INDIGO.

Indol. — A l'isatine se rattachent quelques produits de réduction très intéressants et qui ont été étudiés par MM. Knop et Baeyer. Ce sont les corps suivants :



Dioxindol	$C^8H^7AzO^2$.
Oxindol	C^8H^7AzO.
Indol	C^8H^7Az.

L'acide isatique que nous venons de mentionner peut être envisagé comme le trioxindol $C^8H^7AzO^3$. Le dioxindol et l'oxindol se forment successivement par l'action de l'amalgame de sodium sur une solution aqueuse d'isatine :



$$\underset{\text{Isatine.}}{C^8H^5AzO^2} + H^2 = \underset{\text{Dioxindol.}}{C^8H^7AzO^2}$$

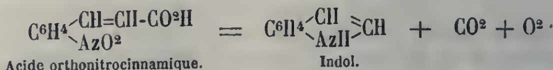
$$\underset{\text{Dioxindol.}}{C^8H^7AzO^2} + H^2 = \underset{\text{Oxindol.}}{C^8H^7AzO} + H^2O$$

En réduisant l'oxindol par la poudre de zinc à chaud, M. Baeyer a obtenu l'indol :



$$\underset{\text{Oxindol.}}{C^8H^7AzO} + Zn = \underset{\text{Indol}}{C^8H^7Az} + ZnO$$

M. Baeyer a fait la synthèse de l'indol en chauffant l'acide orthonitrocinnamique (page 764) avec la potasse et la limaille de fer qui agit comme réducteur :



$$\underset{\text{Acide orthonitrocinnamique.}}{C^6H^4{<}^{CH=CH\text{-}CO^2H}_{AzO^2}} = \underset{\text{Indol.}}{C^6H^4{<}^{CH}_{AzH}{>}CH} + CO^2 + O^2.$$

Cette réaction fixe la constitution de l'indol et de ses congénères.

Propriétés de l'indol. — L'indol est un corps solide cristallisable en lamelles incolores et brillantes, fusible à 52°. Il se volatilise avec les vapeurs d'eau et bout, avec décomposition partielle, à 245°. Son odeur rappelle celle de la naphtylamine. Il se dissout facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il est doué de propriétés basiques

L'indol se forme normalement dans la digestion pancréatique par le dédoublement des matières albuminoïdes. Dans les excréments humains on rencontre une substance très voisine de l'indol, le *scatol*.

NAPHTALINE.



$C^{10}H^{8}$

Ce corps important a été découvert par Garden, en 1820, dans le goudron de houille. Sa composition a été établie par Faraday. Ses propriétés et ses métamorphoses ont été principalement étudiées par Laurent.

La naphtaline est un produit très fréquent de la distillation sèche des matières organiques : elle se forme surtout en abondance lorsque ces matières ou les produits de leur décomposition sont portés à une température très élevée. Ainsi, il s'en forme de grandes quantités lorsque le goudron de houille est dirigé à travers des tubes incandescents.

On retire la naphtaline du goudron de houille. On la purifie par cristallisation dans l'alcool ou par sublimation.

Propriétés. — La naphtaline se présente sous forme de tables rhomboïdales lorsqu'elle a été sublimée; elle se dépose en prismes de sa solution éthérée. Elle fond à 79°,2. Elle bout à 218°. Elle est inflammable et brûle avec une flamme très fuligineuse. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant, très soluble dans l'éther.

Par l'ensemble de ses propriétés la naphthaline se rapproche beaucoup de la benzine. Elle est attaquée par les divers réactifs d'une façon semblable et ces réactions donnent lieu à formation de nombreux isomères. Les rapports de la naphtaline avec la benzine sont exprimés par le schéma que nous avons donné page 701.

L'acide azotique attaque la naphtaline en formant des dérivés nitrés, parmi lesquels nous signalerons la *nitro-naphtaline* $C^{10}H^{7}(AzO^{2})$, qui cristallise en prismes rhomboïdaux d'un jaune de soufre, fusibles à 43°. Par une longue ébullition avec l'acide azotique, la naphtaline se convertit en acide phtalique, en acide nitrophtalique et en acide oxalique.

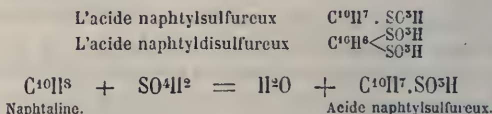
Le chlore exerce sur la naphtaline une double action : il s'y combine directement pour former des chlorures de naphtaline ; en second lieu, il engendre de nombreux produits de substitution qui se combinent généralement avec un excès de chlore.

Le brome ne donne avec la naphtaline que des produits de substitution.

Parmi tous ces produits, nous signalerons les suivants :

$C^{10}H^8Cl^2$	dichlorure de naphtaline.	$C^{10}H^7Cl$	naphtaline	monochlorée.
$C^{10}H^8Cl^4$	tétrachlorure de naphtaline.	$C^{10}H^6Cl^2$	—	dichlorée.
$C^{10}H^6Cl^2Cl^4$	— de dichloronaphtaline.	$C^{10}H^5Cl^3$	—	trichlorée.
$C^{10}Cl^8Cl^2$	dichlorure de perchloronaphtaline.	$C^{10}Cl^8$	—	perchlorée.

L'acide sulfurique concentré dissout la naphtaline en formant deux acides sulfoniques, savoir :



L'acide naphtylsulfureux $C^{10}H^7 . SO^3H$

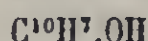
L'acide naphtyldisulfureux $C^{10}H^6<^{SO^3H}_{SO^3H}$

$$C^{10}H^8 + SO^4H^2 = H^2O + C^{10}H^7.SO^3H$$

Naphtaline. Acide naphtylsulfureux.

Chacun de ces acides existe sous deux modifications isomériques.

NAPHTOLS.



$C^{10}H^7.OH$

On prépare ces corps artificiellement en traitant la naphtaline par l'acide sulfurique, et soumettant les acides naphtylsulfureux, formés dans cette réaction, à l'action de la potasse fondante :



$$C^{10}H^7.SO^3K + KHO = SO^3K^2 + C^{10}H^7.OH$$

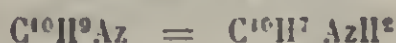
Naphtylsulfites de potassium. Sulfite de potassium. Naphtols.

L'α-naphtol se présente sous forme d'aiguilles soyeuses ou de lamelles, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 94°. Il bout de 278° à 280°. Sa solution aqueuse forme avec le chlorure de chaux une coloration violette. Traité par divers réactifs, il forme des dérivés analogues à ceux du phénol.

β-Naphtol. — On l'obtient à l'aide du β-naphtylsulfite de sodium. Il cristallise en petites tables rhombiques fusibles à 122° Il

bout de 285 à 290° et se sublime facilement. Il est employé dans la fabrication de plusieurs matières colorantes.

NAPHTYLAMINE.



$$C^{10}H^9Az = C^{10}H^7 AzH^2$$

Zinin a obtenu cette base en 1842, en réduisant la nitronaphtaline par le sulfhydrate d'ammoniaque, qu'on peut remplacer avec avantage par le fer et l'acide acétique.

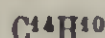


$$\underset{\text{Nitronaphtalines.}}{C^{10}H^7(AzO^2)} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\text{Naphtylamines.}}{C^{10}H^7(AzH^2)}$$

La naphtylamine se présente sous forme de fines aiguilles incolore. Elle se sublime à une douce chaleur. Elle fond à 50° et bout sans altération à 360°. Elle est douée d'une odeur fétide. Elle ne possède point une réaction alcaline, bien qu'elle neutralise parfaitement les acides, avec lesquels elle forme des sels définis et cristallisables. Exposés au contact de l'air, les sels de naphtylamine se colorent en violet, probablement en absorbant de l'oxygène.

On connaît un isomètre de l'α-*naphtylamine* qu'on vient de décrire : c'est la β-*naphtylamine* qui cristallise en aiguilles nacrées fusibles à 112°.

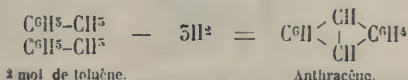
ANTHRACÈNE ET PHÉNANTHRÈNE.



$$C^{14}H^{10}$$

Anthracène. — On rencontre l'anthracène, qui est solide, parmi les produits les moins volatils de la distillation du goudron. On le retire des derniers produits de cette opération, qui présentent une consistance butyreuse. Pour cela on les passe au filtre-presse, puis on soumet le résidu à des distillations répétées ; finalement on le purifie en le comprimant et en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans la benzine.

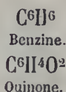
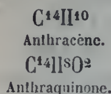
On a pu former l'anthracène artificiellement par divers procédés, notamment en faisant passer des vapeurs du toluène et de divers dérivés de ce corps à travers un tube chauffé au rouge vif. Deux molécules de toluène perdent dans ces conditions 6 atomes d'hydrogène et se convertissent en anthracène :



$$\underset{\text{2 mol de toluène.}}{\begin{matrix} C^6H^5\text{–}CH^3 \\ C^6H^5\text{–}CH^3 \end{matrix}} - 3H^2 = \underset{\text{Anthracène.}}{C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4}$$

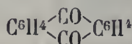
A l'état de pureté, l'anthracène se présente sous forme de tables rhomboïdales dérivant d'un prisme clinorhombique. Ces cristaux sont incolores et montrent une magnifique fluorescence bleue. (Fritzsche). Ils fondent à 213°. L'anthracène distille sans altération vers 360°.

Lorsqu'on soumet l'anthracène à l'action des réactifs oxydants, tels que l'acide chromique, on le convertit en un corps solide, cristallisable en belles aiguilles jaunes, fusibles à 273°, et qui se laisse sublimer sans altération. C'est l'*anthraquinone* $C^{14}H^8O^2$, magnifique corps en aiguilles jaunes, qui offre avec l'anthracène les mêmes rapports de composition que la quinone avec la benzine (voir page 737):

C^6H^6 Benzine.	$C^{14}H^{10}$ Anthracène.
$C^6H^4O^2$ Quinone.	$C^{14}H^8O^2$ Anthraquinone.

La constitution de l'anthraquinone est exprimée par la formule

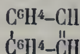


$$C^6H^4 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle C^6H^4$$

En traitant l'anthraquinone par le brome, MM. Græbe et Liebermann l'ont convertie en anthraquinone dibromée $C^{14}H^6Br^2O^2$, corps solide, cristallisable en aiguilles jaunes.

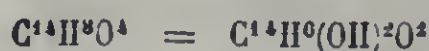
Phénanthrène. — Indépendamment de l'anthracène, on rencontre dans le goudron, et l'on peut former artificiellement par divers procédés, un carbure d'hydrogène isomérique qu'on désigne sous le nom de *phénanthrène*. Le phénanthrène se présente en paillettes incolores, douées d'une fluorescence bleuâtre, fusibles à 100°. Il bout à 340°. Il se dissout dans 50 parties d'alcool à 13°. Il est très soluble dans l'alcool chaud, dans l'éther, dans la benzine.

On exprime la constitution de ce corps par la formule



$$\begin{array}{l} C^6H^4-CH \\ | \quad\quad\ \ \| \\ C^6H^4-CH \end{array}$$

ALIZARINE.



$$C^{14}H^8O^4 = C^{14}H^6(OH)^2O^2$$

État naturel et synthèse. — On désigne sous le nom d'alizarine

la matière colorante de la garance que Robiquet en a extraite, le premier, à l'état de pureté. MM. Græbe et Liebermann en ont fait la synthèse. Ils l'ont obtenue en chauffant l'anthraquinone dibromée à 200° avec de la potasse caustique :



$$\underset{\text{Anthraquinone dibromée.}}{C^{14}H^6Br^2O^2} + 2KOH = 2KBr + \underset{\text{Alizarine.}}{C^{14}H^6(OH)^2O^2}$$

Cette réaction, légèrement modifiée, est devenue depuis quelques années la base d'une industrie importante.

L'alizarine n'existe point toute formée dans la garance. Celle-ci renferme un glucoside auquel M. Rochleder a donné le nom d'acide *rubérythrique*, et qui se dédouble par l'action des acides en glucose et en alizarine :

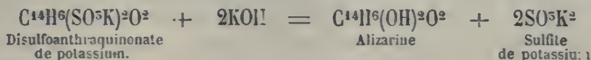


$$\underset{\text{Acide rubérythrique.}}{C^{26}H^{28}O^{14}} + 2H^2O = \underset{\text{Alizarine.}}{C^{14}H^8O^4} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6}$$

Préparation. — On peut extraire l'alizarine de la garance en faisant bouillir celle-ci avec une solution d'alun. La liqueur filtrée, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, laisse déposer l'alizarine impure sous forme d'un précipité brun rouge, et retient en dissolution une autre matière colorante qu'on désigne sous le nom de *purpurine*.

Le précipité d'alizarine est purifié par des lavages à l'acide chlorhydrique faible, et par cristallisation dans l'alcool. Le produit ainsi obtenu est épuisé par une solution bouillante d'alun, qui lui enlève de la purpurine, et est finalement dissous dans l'éther qui le laisse déposer en cristaux.

Pour préparer l'alizarine artificiellement au moyen de l'anthracène, on commence par transformer ce carbure d'hydrogène en anthraquinone (page 774); on traite ensuite ce dernier corps par l'acide sulfurique pour le convertir en acide disulfoanthraquinonique, on chauffe, vers 260°, avec un excès de potasse caustique :



$$\underset{\text{Disulfoanthraquinonate de potassium.}}{C^{14}H^6(SO^3K)^2O^2} + 2KOH = \underset{\text{Alizarine}}{C^{14}H^6(OH)^2O^2} + \underset{\text{Sulfite de potassium}}{2SO^3K^2}$$

On dissout la masse alcaline dans l'eau, on précipite par l'acide

chlorhydrique, et l'on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool et finalement par sublimation.

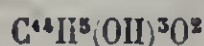
Le produit artificiel est livré au commerce sous forme de pâte, mais la réaction qui lui donne naissance engendre en même temps des isomères qui sont mélangés à l'alizarine proprement dite. On connait huit composés isomériques présentant la composition $C^{14}H^{8}O^{4}$. L'un d'eux, la *purpuroxanthine*, est contenu en petite quantité dans la garance.

Propriétés de l'alizarine. — L'alizarine forme de longs prismes brillants d'un jaune orangé. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout un peu mieux dans l'eau bouillante. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Elle fond de 275° à 277°, et se sublime en longues aiguilles d'un jaune orangé. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge de sang. L'eau la précipite sans altération de cette solution. L'acide azotique étendu et bouillant la convertit en acide oxalique et en acide phtalique. En chauffant au rouge obscur l'alizarine avec de la poudre de zinc, on la réduit en anthracène. (Græbe et Liebermann.)

L'alizarine forme des combinaisons avec les bases : elle se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur pourpre, dans les alcalis caustiques en donnant une solution pourpre qui offre des reflets bleus.

Usages. — L'alizarine teint en rouge violet les étoffes mordancées avec de l'alumine, en violet plus ou moins foncé celles qui sont mordancées avec l'oxyde ferrique. Elle est un des principes colorants de la garance et du produit commercial désigné sous le nom de *garancine.* On obtenait ce dernier produit en chauffant la garance en poudre avec de l'acide sulfurique à 100° et épuisant la masse par l'eau. Le résidu est la garancine.

PURPURINE.



$C^{14}H^{5}(OH)^{3}O^{2}$

On nomme ainsi une autre matière colorante qu'on peut retirer de la garance et que nous avons mentionnée plus haut. Elle paraît y exister à l'état de glucoside. Elle se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther avec une couleur rouge.

Elle cristallise du sein de l'alcool faible, en aiguilles orangées qui renferment une molécule d'eau de cristallisation. De l'alcool

concentré, elle se dépose en aiguilles rouges anhydres. Lorsqu'on la chauffe, elle fond d'abord et se sublime ensuite en aiguilles rouges. Elle donne avec les mordants d'alumine des nuances rouge écarlate.

La purpurine représente une oxyalizarine ou une trioxyanthraquinone $C^{14}H^{5}(OH)^{3}O^{2}$: de fait on peut l'obtenir en traitant de l'alizarine en solution dans l'acide sulfurique concentré par un agent oxydant, tel que le peroxyde de manganèse. (De Lalande.) Inversement, la purpurine régénère l'alizarine par réduction. (Rosenstiehl.) Elle subit une réduction complète et se convertit en anthracène lorsqu'on la chauffe avec de la poudre de zinc.

Indépendamment de la purpurine que nous venons de décrire, il existe trois autres combinaisons qui sont isomériques avec elle.

ALCALOÏDES.

On désigne sous ce nom des substances azotées capables de s'unir aux acides à la façon de l'ammoniaque, et de former avec eux des combinaisons définies qui constituent de véritables sels. Nous savons qu'un très grand nombre de ces combinaisons ont pu être formées artificiellement et se rattachent directement à l'ammoniaque par la substitution de radicaux organiques à l'hydrogène de ce corps. Ce sont les ammoniaques composées ou substituées (p. 522). La constitution de ces corps est parfaitement connue. Il n'en est pas ainsi des alcaloïdes naturels que l'on a découverts dans un grand nombre de plantes ou de produits végétaux et qui constituent souvent les principes actifs auxquels ces produits doivent leurs propriétés médicinales. Par analogie, on peut supposer que ces corps se rattachent à l'ammoniaque, comme les ammoniaques composées.

Sertürner reconnut en 1806 la nature basique d'un des principes cristallisables de l'opium. Son observation demeura inaperçue jusqu'en 1817, où il fit paraître un travail sur la morphine. Parmi les découvertes les plus importantes, dans cet ordre de composés, il faut citer celles de la strychnine, de la brucine et surtout de la quinine, découvertes que l'on doit à Pelletier et Caventou.

Tous les alcaloïdes renferment de l'azote. On les a partagés en deux classes qui comprennent : la première, les bases liquides et

volatiles; la seconde, les solides. Celles-ci renferment ordinairement de l'oxygène. Les autres n'en contiennent point.

Voici une propriété caractéristique des alcaloïdes, qui marque leur analogie avec l'ammoniaque. Leurs chlorhydrates forment avec le chlorure de platine des sels doubles qui sont tantôt insolubles dans l'eau, tantôt solubles et cristallisables.

Expérience. — Dans une solution de chlorhydrate de quinine, je verse une solution de chlorure platinique. Il se forme immédiatement un précipité jaune, combinaison de chlorure platinique et de chlorhydrate de quinine qu'on appelle chloroplatinate de quinine.

BASES PYRIDIQUES.

M. Anderson a extrait de l'huile provenant de la distillation sèche des matières animales et qu'on désignait autrefois sous le nom d'*huile animale de Dippel* une série de bases isomériques avec les amines aromatiques. Parmi ces bases nous citerons les suivantes :

Pyridine	C^5H^5Az	»	»		
Picolines	C^6H^7Az	isomériques avec		$C^6H^5{-}AzH^2$	aniline.
Lutidines	C^7H^9Az	—	—	$C^6H^4\begin{cases} CH^3 \\ AzH^2 \end{cases}$	toluidines.
Collidines	$C^8H^{11}Az$, etc.	—	—	$C^6H^3\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ AzH^2 \end{cases}$	xylidines.

Quelques-unes d'entre elles ont été obtenues synthétiquement par l'action de l'ammoniaque sur certaines aldéhydes. Les aldéhydes acrylique (page 583) et crotonique (page 584) se condensent avec l'ammoniaque en bases oxygénées :



$$\underset{\text{Acroléine.}}{2C^3H^4O} + AzH^3 = C^6H^9AzO + H^2O$$

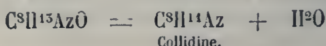


$$\underset{\text{Aldéhyde crotonique.}}{2C^4H^6O} + AzH^3 = C^8H^{13}AzO + H^2O$$

Ces produits de condensation fournissent des bases pyridiques par déshydratation :



$$C^6H^9AzO = \underset{\text{Picoline.}}{C^6H^7Az} + H^2O$$



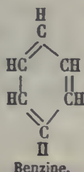
$$C^8H^{13}AzO = \underset{\text{Collidine.}}{C^8H^{11}Az} + H^2O$$

D'un autre côté, MM. Baeyer et Ador ont obtenu directement une collidine (aldéhydine) en chauffant l'aldéhyde-ammoniaque en vases clos :

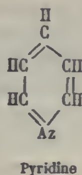


$$4C^2H^4O + AzH^3 = \underset{\text{Collidine.}}{C^8H^{11}Az} + 4H^2O$$

Le premier terme de cette série est la pyridine, C^5H^5Az, que M. Anderson a extraite de l'huile animale de Dippel. Selon une hypothèse ingénieuse de M. Körner, cette pyridine posséderait une constitution analogue à celle de la benzine, les cinq atomes de carbone et l'atome d'azote formant une chaine fermée analogue à l'anneau benzénique (page 692).



Benzine.



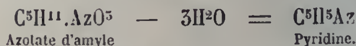
Pyridine

Les homologues supérieurs de la pyridine, tels que la picoline, la lutidine, la collidine, etc., résultent de la substitution d'un ou de plusieurs groupes méthyliques ou, en général, de groupes alcooliques à l'hydrogène de la pyridine, et suivant la position de ces groupes dans l'anneau pyridique par rapport à l'azote, les dérivés alcooliques ainsi engendrés présentent des cas d'isoméries tout à fait analogues à ceux que nous avons signalés pour les amines aromatiques (page 698).

Nous devons nous borner à ces courtes indications théoriques. Ajoutons seulement que les bases pyridiques et la quinoléine, qui peut en être rapprochée, paraissent jouer un rôle dans la constitution des bases naturelles Quelques-unes de ces dernières, comme la cinchonine et la brucine, fournissent en effet, lorsqu'on les distille avec la potasse, un mélange de bases pyridiques et de quinoléine.

Pyridine, C^5H^5Az. — Cette base a été retirée de l'huile animale de Dippel par M. Anderson et du goudron de houille par M. Greville Williams. MM. Chapman et Smith en ont fait la syn-

thèse en déshydratant l'azotate d'amyle par l'anhydride phosphorique :



$$C^5H^{11}.AzO^3 \quad - \quad 3H^2O \quad = \quad C^5H^5Az$$

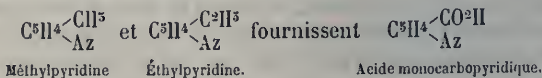
Azotate d'amyle — Pyridine.

La pyridine est liquide. Densité = 0,986 à 0°. Point d'ébullition 117°. Soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La pyridine est une base énergique qui forme des sels déliquescents. Le sodium la convertit en un polymère, la *dipyridine*, $C^{10}H^{10}Az^2$.

Nous ne pouvons décrire ici les autres bases pyridiques. Ajoutons seulement qu'elles existent sous plusieurs modifications isomériques. Ainsi on a distingué trois picolines ou méthylpyridines $C^5H^4(CH^3)Az$, deux lutidines, savoir : la diméthylpyridine ou α-lutidine $C^5H^3(CH^3)^2Az$, bouillant vers 155°, et l'éthylpyridine ou β-lutidine, dont le point d'ébullition est situé à 165°. On connaît au moins deux collidines, dont l'une, l'α-collidine ou triméthylpyridine (aldéhydine) $C^6H^2(CH^3)^3Az$, bout à 175-177°, et dont l'autre, la β-collidine, bout à 195°. (Oechsner de Coninck.)

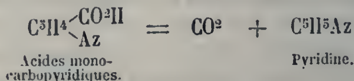
Sous l'influence des réactifs oxydants, tels que le permanganate de potassium en solution alcaline, les bases pyridiques se comportent comme les carbures aromatiques. Les chaînes latérales alcooliques sont oxydées et converties en carboxyle CO^2H. Ainsi la méthylpyridine (β-picoline) et l'éthylpyridine (β-lutidine) fournissent le même acide *monocarbopyridique :*



$$C^5H^4\begin{cases}CH^3\\Az\end{cases} \quad \text{et} \quad C^5H^4\begin{cases}C^2H^5\\Az\end{cases} \quad \text{fournissent} \quad C^5H^4\begin{cases}CO^2H\\Az\end{cases}$$

Méthylpyridine — Éthylpyridine. — Acide monocarbopyridique.

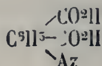
Distillé avec la chaux, l'acide monocarbopyridique, qui existe sous plusieurs modifications isomériques, fournit de la pyridine :



$$C^5H^4\begin{cases}CO^2H\\Az\end{cases} \quad = \quad CO^2 \quad + \quad C^5H^5Az$$

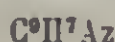
Acides monocarbopyridiques. — Pyridine.

Il existe pareillement divers acides *dicarbopyridiques* .



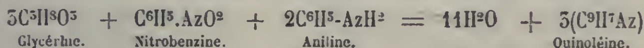
$$C^5H^3\begin{cases}CO^2H\\CO^2H\\Az\end{cases}$$

QUINOLÉINE.



C^9H^7Az

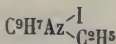
Gerhardt a obtenu cette base en distillant avec la potasse certaines bases naturelles, telles que la cinchonine et la quinine. Elle paraît identique avec une base que Runge avait retirée quelques années auparavant du goudron de houille et qu'il a nommée *leucol* ou *leucoline*. Aujourd'hui on prépare la quinoléine par synthèse en chauffant un mélange de nitrobenzine et d'aniline avec de la glycérine :



$$3C^3H^8O^3 + C^6H^5.AzO^2 + 2C^6H^5\text{-}AzH^2 = 11H^2O + 3(C^9H^7Az)$$

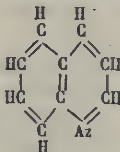
Glycérine. Nitrobenzine. Aniline. Quinoléine.

La quinoléine est un liquide mobile incolore, fortement réfringent. Elle bout à 238°. Densité à 0° = 1,081. Son odeur est pénétrante, sa saveur forte. Elle est insoluble dans l'eau. Elle forme avec les acides des sels définis. Elle se comporte comme une base tertiaire. Avec l'iodure d'éthyle elle forme un iodéthylate :



$$C^9H^7Az \begin{smallmatrix} \diagup I \\ \diagdown C^2H^5 \end{smallmatrix}$$

La quinoléine se rattache à la fois aux combinaisons aromatiques proprement dites et aux bases pyridiques. En considérant son mode de synthèse et l'ensemble de ses réactions, on a été conduit à représenter sa constitution par le schéma suivant :



qui est celui de la naphtaline (page 701) dans lequel un groupe CH serait remplacé par Az.

CONICINE.



$C^8H^{15}Az$

On nomme ainsi l'alcaloïde liquide et volatil qu'on peut retirer

de la grande ciguë (*Conium maculatum*). Pour cela, on distille avec de la soude caustique les fruits de la ciguë, après les avoir écrasés. Le liquide qu'on recueille dans le récipient est alcalin. On le neutralise par l'acide sulfurique étendu, on évapore en consistance sirupeuse, et l'on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout le sulfate de conicine et laisse du sulfate d'ammoniaque. Après avoir chassé l'éther et l'alcool, on ajoute au sulfate de conicine une solution concentrée de soude et l'on distille. La conicine passe avec une certaine quantité d'eau qu'elle surnage. On la sépare et, après l'avoir déshydratée sur quelques fragments de potasse caustique, on la rectifie dans le vide.

M. Hofmann assigne à la conicine la formule $C^8H^{17}Az$.

La conicine est un liquide oléagineux, limpide, doué d'une odeur pénétrante, nauséabonde, rappelant celle de la ciguë. Elle bout à 168°. Densité à 0°=0,886. Elle dévie le plan de polarisation à droite. Elle est peu soluble dans l'eau et s'y dissout plus à froid qu'à chaud, de telle sorte qu'une solution saturée à froid se trouble lorsqu'on la chauffe. La conicine est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle possède une forte réaction alcaline. Elle ramène vivement au bleu le papier de tournesol rouge. Elle précipite un grand nombre d'oxydes métalliques de leurs dissolutions. Au contact de l'air elle brunit et se résinifie.

La conicine est souvent mélangée de méthylconicine qui dérive de la conicine par la substitution d'un groupe méthylique à un atome d'hydrogène. (Planta et Kekulé.) Ce corps peut être formé artificiellement par l'action de l'iodure de méthyle sur la conicine. Son existence prouve que ce dernier corps est une base secondaire $C^8H^{14}{=}AzH$.

M. Wertheim a retiré des fleurs et des fruits de la grande ciguë un alcaloïde solide, qui a été nommé *conhydrine*, $C^8H^{17}AzO$, et qui renferme les éléments de la conicine plus une molécule d'eau.

Récemment M. Hugo Schiff est parvenu à faire la synthèse d'un isomère de la conicine : il le nomme *paraconicine*.

NICOTINE.



$C^{10}H^{14}Az^2$

Cet alcaloïde existe dans le tabac. Pour l'en retirer, on épuise le

tabac par l'eau bouillante et l'on évapore la liqueur au bain-marie en consistance sirupeuse; on mêle l'extrait encore chaud avec le double de son volume d'alcool : on laisse reposer et l'on sépare le liquide alcoolique de la couche inférieure, très épaisse, qui renferme beaucoup de malate de calcium. On distille l'alcool, on reprend le résidu par l'alcool concentré, et l'on chasse la plus grande partie de celui-ci. On ajoute ensuite à l'extrait alcoolique de la potasse caustique, et l'on agite avec de l'éther, qui dissout la nicotine mise en liberté. A la solution éthérée, on ajoute quelques grammes d'acide oxalique. Il se forme bientôt un dépôt sirupeux qui renferme de l'oxalate de nicotine.

On décompose ce sel par la potasse, et l'on reprend par l'éther la nicotine mise en liberté. L'éther ayant été chassé au bain-marie, on distille la nicotine dans un courant de gaz hydrogène, en recueillant ce qui passe au-dessus de 180°. (Schlœsing.)

Propriétés. — La nicotine est un liquide incolore, doué d'une odeur vireuse, pénétrante. Elle dévie le plan de polarisation à gauche. Elle bout entre 240 et 250°, non sans éprouver une décomposition partielle. A partir de 146°, elle commence à distiller lentement. A 100° elle émet des vapeurs blanches. A la température ordinaire, elle en émet assez pour qu'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique s'entoure de vapeurs blanches à une petite distance de la nicotine.

La nicotine se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle possède une forte réaction alcaline. Elle neutralise parfaitement les acides, et précipite les oxydes métalliques de leur solution. Elle est un des poisons les plus terribles que l'on connaisse. Elle est diacide. Son chloroplatinate, cristallisable en prismes rouges, renferme $C^{10}H^{14}Az^2,2HCl,PtCl^4$.

ALCALOÏDES DE L'OPIUM.

L'opium est le suc épaissi des capsules du pavot blanc (*Papaver somniferum*). On l'obtient en incisant ces capsules de la base au sommet. Il en sort un suc laiteux qui se dessèche en larmes du jour au lendemain. On enlève celles-ci, on les réunit et on les façonne en pains de diverses formes.

L'opium renferme un certain nombre d'alcaloïdes qui y sont combinés avec divers acides. Nous citerons parmi ces derniers un

acide sirupeux auquel M. Anderson avait donné le nom d'acide *thébolactique*, et dont l'identité avec l'acide lactique a été reconnue récemment. (Buchanan.) L'acide *méconique*, dont la composition est exprimée par la formule $C^7H^4O^7$, compte au nombre des éléments les plus importants de l'opium. Cet acide possède la propriété caractéristique de donner une coloration d'un rouge de sang intense avec les sels ferriques. L'opium renferme en outre une matière gommeuse, soluble dans l'eau, et une matière résineuse, brune, insoluble, qui reste dans le marc, lorsqu'on épuise l'opium par l'eau. La solution aqueuse est colorée en brun. Les alcaloïdes qu'on a retirés de l'opium sont les suivants :

la morphine	$C^{17}H^{19}AzO^3$
la codéine	$C^{18}H^{21}AzO^3$
la thébaïne	$C^{19}H^{21}AzO^3$
la papavérine	$C^{21}H^{21}AzO^4$
la narcotine	$C^{22}H^{23}AzO^7$
la narcéine	$C^{23}H^{29}AzO^9$

M. Merck a décrit en outre, sous le nom de *porphyroxine*, un autre alcaloïde de l'opium. Mais, suivant M. Hesse, ce corps constitue un mélange de plusieurs bases auxquelles il a donné les noms de *méconidine*, *laudanine*, *codamine* et *lanthopine*.

L'opium renferme quelquefois un alcaloïde qu'on a désigné sous le nom de *pseudomorphine* et qui est l'*oxymorphine* $C^{17}H^{19}AzO^4$.

Indépendamment de ces alcaloïdes, on a retiré de l'opium une substance neutre cristallisable, la *méconine*, $C^{10}H^{10}O^4$. Parmi tous ces corps, nous ne décrirons ici que la morphine, la codéine et la narcotine.

MORPHINE.



Préparation. — 1° On coupe l'opium par tranches et on l'épuise par l'eau. On évapore la solution en consistance sirupeuse et on mêle l'extrait encore chaud avec un excès de carbonate de sodium pulvérisé. Au bout de vingt-quatre heures, on recueille le précipité et on l'épuise par l'acide acétique très étendu, qui dissout la morphine et laisse la narcotine. On filtre, on décolore la solution par le charbon animal, puis on la sursature par l'ammoniaque. La

morphine se précipite. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. (Merck.)

2° On épuise par l'eau froide 1 kilogramme d'opium; on ajoute à la liqueur 100 grammes de marbre porphyrisé et on l'évapore en consistance sirupeuse à la température de 65 à 75°. Après le refroidissement, on reprend la masse par 5 litres d'eau, qui laisse du méconate de calcium qu'on sépare par le filtre. Après avoir réduit la liqueur par l'évaporation au quart de son volume, on y ajoute, pendant qu'elle est encore chaude, 50 grammes de chlorure de calcium, dissous dans 100 grammes d'eau et 8 grammes d'acide chlorhydrique.

On abandonne ce mélange à lui-même. Au bout de quinze jours il est pris en une masse de cristaux, imprégnés d'une eau mère colorée. Après avoir exprimé le dépôt dans un linge, on le dissout dans l'eau bouillante, avec addition de charbon animal, puis on filtre. Par le refroidissement, la liqueur se prend en une masse cristalline, mélange de chlorhydrate de morphine et de chlorhydrate de codéine. Après les avoir exprimés, on dissout ces cristaux dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque qui précipite la plus grande partie de la morphine, tandis que la codéine reste en dissolution. On recueille le dépôt sur un filtre, et on le redissout dans l'alcool bouillant. La morphine cristallise par le refroidissement. (Robertson et Gregory.)

Propriétés. — Elle affecte la forme de petits prismes orthorhombiques, incolores, doués d'une saveur amère. Elle est insoluble dans l'éther, dans le chloroforme et dans la benzine. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche. Les cristaux renferment une molécule d'eau qu'ils perdent à 100°. La morphine se dissout aisément dans la potasse; elle est très peu soluble dans l'ammoniaque.

Expériences.—1° J'ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide iodique à une solution alcoolique de morphine: la liqueur se colore immédiatement en brun ou en jaune par l'iode mis en liberté.

L'acide iodique exerce sur la morphine une action oxydante.

2° A une solution de chlorure ferrique j'ajoute une petite quantité de morphine en poudre : la liqueur se colore en bleu. Ce caractère rappelle une réaction analogue que donnent les phénols et peut faire supposer l'existence dans la morphine d'un oxhydryle phénolique. (Grimaux.)

3° J'arrose quelques cristaux de morphine avec de l'acide azotique ordinaire : ils prennent immédiatement une couleur rouge orangé, qu'ils communiquent à l'acide.

Ces deux dernières réactions sont caractéristiques.

Lorsqu'on chauffe la morphine à 200° avec de la potasse, elle laisse dégager de la méthylamine.

Chauffée avec de la poudre de zinc, elle donne du phénanthrène (page 774) et diverses bases pyridiques et quinoléiques (von Gerichten et Schroetter).

Chlorhydrate de morphine. — Ce sel, dont nous avons indiqué la préparation, cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans une partie d'eau bouillante, dans 16 à 20 parties d'eau froide, et très solubles dans l'alcool.

Ces cristaux renferment $C^{17}H^{19}AzO^{3},HCl + 3H^{2}O$.

Le chlorure de platine forme dans la solution aqueuse de chlorhydrate de morphine un précipité jaune d'un chlorure double :

$$(C^{17}H^{19}AzO^{3},HCl)^{2},PtCl^{4}.$$

Le chlorhydrate de morphine est très employé en médecine.

Lorsqu'on chauffe à 60° une solution de chlorhydrate de morphine avec du nitrate d'argent, la base s'oxyde et se convertit en oxymorphine $C^{17}H^{19}AzO^{4}$.

Lorsqu'on chauffe la morphine avec de l'acide chlorhydrique concentré, vers 140°, on la transforme en une base nouvelle, l'*apomorphine* $C^{17}H^{17}AzO^{2}$, qui résulte de la morphine par soustraction d'une molécule d'eau. (Matthiessen.) Cette base possède des propriétés thérapeutiques spéciales. Administrée en injection sous-cutanée, elle agit comme vomitif.

CODÉINE.

$$C^{18}H^{21}AzO^{3} + H^{2}O$$

La codéine est la méthylmorphine. Partant de cette idée que la morphine renferme un oxhydryle phénolique (page 779), M. Grimaux a pensé que la solution de morphine dans la potasse devait renfermer le composé $C^{17}H^{18}AzO^{2}OK$. Ayant fait réagir sur cette solution potassique de l'iodure de méthyle, il a obtenu en effet de la codéine :

$$\underset{\text{Morphine potassique.}}{C^{17}H^{18}Az^{2}O.OK} + CH^{3}I = \underset{\text{Morphine méthylée (codéine).}}{C^{17}H^{18}AzO^{2}.OCH^{3}} + KI$$

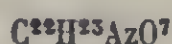
On retire la codéine des eaux mères ammoniacales qui ont laissé déposer la morphine, dans la préparation de ce corps par le procédé de Robertson et de Gregory (page 785). Pour cela, on concentre ces eaux mères, et l'on y ajoute de la potasse qui précipite la codéine. On la recueille, on la dissout dans l'acide chlorhydrique; on décolore la solution du chlorhydrate par le charbon animal, et l'on précipite de nouveau la codéine par la potasse. Enfin, on dissout le précipité dans l'éther ordinaire du commerce, qui laisse déposer la codéine, par l'évaporation spontanée, en volumineux cristaux.

Ces cristaux sont des octaèdres orthorhombiques et renferment une molécule d'eau. L'éther anhydre laisse déposer des cristaux anhydres qui sont des octaèdres à base rectangle.

La codéine se dissout dans 89 parties d'eau à 15°. Elle est plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Expérience.—Je verse de l'eau bromée sur de la codéine en poudre fine. Celle-ci se dissout d'abord et se convertit en bromhydrate de *codéine monobromée.* En continuant à ajouter de l'eau bromée, je vois se former un précipité jaune qui est un bromhydrate de *codéine tribromée*, c'est-à-dire d'une codéine dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 atomes de brome.

NARCOTINE.


$C^{22}H^{23}AzO^{7}$

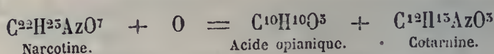
On peut retirer la narcotine du marc d'opium qu'on a épuisé par l'eau. On le traite par l'acide chlorhydrique; on filtre et l'on précipite la solution par le carbonate sodique. On reprend le précipité par l'alcool, on décolore la solution alcoolique par le charbon animal et on la filtre bouillante. La narcotine cristallise par le refroidissement.

Elle forme des prismes brillants et incolores, qui appartiennent au type du prisme orthorhombique. Elle fond à 176°. Elle est insoluble dans l'eau froide et exige pour se dissoudre 60 parties d'alcool absolu froid et 12 parties d'alcool absolu bouillant. Elle

est soluble dans l'éther et se distingue par ce caractère de la morphine. Ses solutions alcoolique et éthérée possèdent une saveur amère et dévient le plan de polarisation à gauche.

Expérience.—Je dépose quelques cristaux de narcotine dans un verre de montre, et je les arrose avec de l'acide sulfurique contenant quelques traces d'acide azotique : il se produit aussitôt une coloration rouge de sang intense.

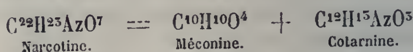
Sous l'influence de certains réactifs oxydants, la narcotine se dédouble en un nouvel alcaloïde, la *cotarnine*, et en un acide qu'on a nommé *opianique* (Wœhler) :



$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{22}H^{23}AzO^{7}} + O = \underset{\text{Acide opianique.}}{C^{10}H^{10}O^{5}} + \underset{\text{Cotarnine.}}{C^{12}H^{13}AzO^{3}}$$

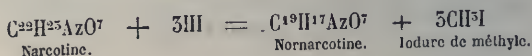
La cotarnine cristallise en aiguilles incolores, soyeuses, groupées en étoiles.

Chauffée avec de l'eau, la narcotine se dédouble en cotarnine et en méconine :



$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{22}H^{23}AzO^{7}} = \underset{\text{Méconine.}}{C^{10}H^{10}O^{4}} + \underset{\text{Cotarnine.}}{C^{12}H^{13}AzO^{3}}$$

Soumise à l'action de l'acide iodhydrique, la narcotine perd successivement trois groupes méthyliques et fournit les iodhydrates de trois bases nouvelles. L'une d'elles renferme $C^{19}H^{17}AzO^{7}$, et a été désignée sous le nom de *nornarcotine* ou *narcotine normale*. Elle se produit d'après l'équation :



$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{22}H^{23}AzO^{7}} + 3HI = \underset{\text{Nornarcotine.}}{C^{19}H^{17}AzO^{7}} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{3CH^{3}I}$$

La narcotine elle-même représente donc la *triméthyle-nornarcotine* $C^{19}H^{14}(CH^{3})^{3}AzO^{7}$. (Matthiessen et Foster.)

On connaît les termes intermédiaires entre la narcotine et la nornarcotine.

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS.

Les différentes écorces de quinquina doivent leurs propriétés fébrifuges à plusieurs alcaloïdes dont les principaux, la *quinine* et

la *cinchonine*, ont été découverts par Pelletier et Caventou en 1820. On a isolé depuis la *quinidine* et la *cinchonidine*, isomériques, la première avec la quinine, la seconde avec la cinchonine. Tous ces alcaloïdes cristallisent. Lorsqu'on chauffe leurs sulfates avec de l'acide sulfurique, on les convertit en deux nouveaux isomères, auxquels M. Pasteur a donné les noms de *quinicine* et de *cinchonicine*. Ces derniers ne cristallisent point.

On connait donc les 6 alcaloïdes suivants :

Cinchonine, cinchonidine, cinchonicine. . $C^{19}H^{22}Az^2O$
Quinine, quinidine, quinicine. . . . . . . $C^{20}H^{24}Az^2O^2$

Il s'en faut que ces alcaloïdes soient distribués de la même manière dans les nombreuses espèces et variétés d'écorces de quinquina et que celles-ci soient également riches en alcaloïdes. Voici quelques indications à cet égard :

1 KILOGRAMME D'ÉCORCES DONNE :		SULFATE DE QUININE	SULFATE DE CINCHONINE
Quinquina jaune (*Cinchona Calisaya*). . .		30 à 32 gr.	6 à 8 gr.
Quinquina rouge (*Cinchona succirubra*). .		20 à 25	8
Quinquina gris	Loxa (*Cinchona condaminea*).	8	6
	Huanuco (*Cinchona nitida*).	6	12

Acide quinique. — Ces alcaloïdes sont unis dans les quinquinas à un acide parfaitement défini, cristallisable et dont la composition est exprimée par la formule $C^7H^{12}O^6$. C'est l'acide *quinique*.

Cet acide s'extrait du quinate calcique qui se dépose au bout de quelques jours, lorsqu'on abandonne à elle-même, après l'avoir concentrée, la liqueur séparée du précipité quino-calcaire. (Voir plus loin.)

Après avoir purifié ce quinate de calcium par plusieurs cristallisations, on en décompose la solution par l'acide oxalique. L'acide quinique reste dans la liqueur et s'en sépare à l'état de cristaux, lorsqu'on la concentre convenablement.

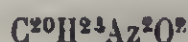
L'acide quinique cristallise en beaux prismes clinorhombiques transparents. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu. Il fond à 161°,5, en perdant de l'eau.

Sa solution aqueuse dévie le plan de polarisation à gauche.

Sa composition répond à la formule $C^7H^{12}O^6$. Distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il donne de la quinone $C^6H^4O^2$ (page 736).

On rencontre aussi dans les écorces de quinquina une matière qu'on a désignée sous le nom d'*acide quinotannique*. Ce dernier acide appartient au groupe des tannins. C'est un glucoside. M. Hlasiwetz admet qu'il peut se dédoubler en glucose et en *rouge cinchonique*, matière signalée par Pelletier et Caventou comme se produisant dans la préparation de la quinine.

QUININE.



$C^{20}H^{24}Az^2O^2$

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de sulfate de quinine, on obtient un précipité blanc qui est la quinine. Ce précipité, abandonné à lui-même et humecté de temps en temps avec de l'eau, devient cristallin, en se combinant avec une molécule d'eau.

La quinine est fort amère et possède une faible réaction alcaline. Elle se dissout dans 2266^p d'eau froide et dans 760^p d'eau bouillante; dans 1^p,33 d'alcool froid et dans 22^p,6 d'éther. (J. Regnauld.) Elle est aussi soluble dans le chloroforme. Sa solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche. Lorsqu'on ajoute à cette solution chaude de l'eau à 32° jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, on voit se déposer, indépendamment de la quinine résineuse, des cristaux prismatiques incolores qui renferment 3 molécules d'eau. De ses solutions alcooliques ou éthérées la quinine se dépose par le refroidissement en fines aiguilles soyeuses, fusibles à 177°.

La quinine est diacide, c'est-à-dire qu'elle s'unit, pour former des sels saturés, à 2 molécules d'un acide monobasique ou à une molécule d'un acide bibasique. C'est une base ternaire. Elle s'unit directement aux iodures alcooliques pour former des iodures quaternaires.

Sulfate de quinine, $2(C^{20}H^{24}Az^2O^2),SO^4H^2 + 8H^2O$. — *Préparation.* — Pour préparer ce sel dont on fait un si grand usage en médecine comme fébrifuge, on fait bouillir l'écorce du quinquina jaune (*Cinchona Calisaya*) ou du quinquina rouge (*Cinchona succirubra*) avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. On ajoute à la décoction un lait de chaux, par petites portions et en léger excès. On précipite ainsi, non-seulement la quinine et la cinchonine, mais encore la matière colorante

(rouge cinchonique) qui forme une combinaison insoluble avec la chaux. L'acide quinique reste en solution à l'état de quinate de calcium. Le dépôt quino-calcaire renferme en même temps l'excès de chaux et de sulfate calcique dans le cas où l'on a employé l'acide sulfurique. On le recueille sur une toile, on le laisse égoutter, on l'exprime et on le fait sécher. On l'épuise ensuite par l'alcool bouillant, qui en extrait les alcaloïdes.

La solution alcoolique, concentrée par distillation, laisse déposer des cristaux de cinchonine, dans le cas où l'on a traité une écorce riche en cinchonine. Les eaux mères retiennent la quinine. On les neutralise par l'acide sulfurique, puis on chasse l'alcool. Le sulfate de quinine se prend en masse par le refroidissement. On le purifie en le dissolvant de nouveau dans l'eau bouillante, et en ajoutant du charbon animal.

On a proposé de remplacer l'alcool, dans l'extraction du dépôt quino-calcaire, par des huiles fixes ou volatiles qui dissolvent la quinine. On emploie surtout avec avantage des pétroles ou des huiles lourdes provenant de la distillation du goudron et qui sont si abondantes dans le commerce. Après avoir dissous les alcaloïdes dans ces huiles, on agite celles-ci avec de l'acide sulfurique faible qui leur enlève la quinine et la cinchonine. On obtient ainsi des sulfates que l'on fait cristalliser.

Propriétés. — Le sulfate de quinine se présente sous forme d'aiguilles minces, longues, légères, un peu flexibles. Sa saveur est très-amère. Il exige pour se dissoudre 740 parties d'eau à 15° et environ 30 parties d'eau bouillante. La solution ramène au bleu le papier de tournesol rouge. Elle dévie le plan de polarisation à gauche (Bouchardat). Cristallisé dans l'alcool, le sulfate de quinine ne contient que deux molécules d'eau.

Expérience. — Je délaye du sulfate de quinine dans l'eau froide et j'ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Aussitôt le sulfate de quinine se dissout et la liqueur transparente laisse apercevoir des reflets bleus.

Le sulfate de quinine, qui est un sel basique, se convertit dans cette circonstance en un sel $C^{20}H^{24}Az^2O^2,SO^4H^2$, qui offre une réaction acide et qu'on nomme *sulfate de quinine acide*. C'est le le sulfate saturé ou normal. Il cristallise en prismes quadrilatères, avec 7 molécules d'eau. On connaît aussi un sulfate plus acide $C^{20}H^{24}Az^2O^2(SO^4H^2)^2 + 7H^2O$.

Expérience. — A une solution de sulfate de quinine j'ajoute un excès d'eau de chlore et je sursature ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque ; il apparaît aussitôt une belle coloration verte.

Cette réaction est caractéristique de la quinine.

Lorsqu'on ajoute de la teinture d'iode à une solution de sulfate de quinine dans l'acide acétique chaud, la liqueur laisse déposer, au bout de quelques heures, de grandes lames minces. C'est le *sulfate d'iodoquinine* $C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}.I^{2}.SO^{4}H^{2}+5H^{2}O$. (Herapath.)

Ces cristaux présentent des reflets métalliques verts à la lumière réfléchie et sont presque incolores par transparence. Lorsqu'on place deux de ces cristaux en croix, les deux lames superposées ne laissent presque pas passer de lumière. Le sulfate d'iodoquinine ou *hérapathite* se comporte dans cette circonstance comme la tourmaline.

Usages. — Le sulfate de quinine est un précieux médicament. On l'emploie principalement comme fébrifuge et, en général, contre les maladies qui présentent le type intermittent. On l'administre avec succès dans d'autres maladies, particulièrement contre le rhumatisme articulaire aigu, la goutte, certaines névroses, etc.

CINCHONINE.



$C^{19}H^{22}Az^{2}O$

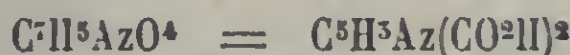
La cinchonine s'obtient comme produit accessoire de la préparation de la quinine. Elle se dépose du sein de sa solution alcoolique sous forme de prismes quadrilatères, brillants et incolores. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans le chloroforme. Elle est presque insoluble dans l'éther, propriété qui la distingue de la quinine. Sa solution alcoolique dévie le plan de polarisation à droite.

La cinchonine possède une saveur amère. Elle fond à 257°. Lorsqu'on la chauffe avec précaution au fond d'un tube bouché, elle se sublime en partie sous forme de cristaux très-déliés et très-légers. Lorsqu'on la traite par une solution étendue de permanganate de potassium, elle forme divers produits d'oxydation, et il reste une base nouvelle, moins oxydable que la cinchonine. C'est l'*hydrocinchonine*. MM. E. Caventou et Willm admettent que

cette base est contenue, à l'état de mélange, dans la cinchonine du commerce.

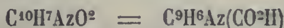
Distillée avec la potasse, la cinchonine fournit de la quinoléine et un mélange de bases pyridiques (page 778).

Parmi les produits d'oxydation qu'elle donne lorsqu'on la soumet à l'action de l'acide nitrique ou mieux du permanganate de potassium, nous signalerons des acides carbopyridiques et l'acide carboquinoléique :



$$C^7H^5AzO^4 = C^5H^3Az(CO^2H)^2$$

Acide cinchoméronique ou dicarbopyridique.



$$C^{10}H^7AzO^2 = C^9H^6Az(CO^2H)$$

Acide cinchoninique ou carboquinoléique.

M. Weidel, auquel on doit cette étude, a signalé en outre, parmi les produits d'oxydation de la cinchonine, un acide $C^9H^6Az^2O^6$.

A en juger par la nature des produits qu'elle forme en se décomposant, il paraît probable que la cinchonine renferme un noyau pyridique et un noyau quinoléique.

STRYCHNINE ET BRUCINE.

Pelletier et Caventou ont découvert ces deux alcaloïdes dans divers produits végétaux provenant de plantes appartenant au genre *Strychnos*, telles que la noix vomique (semences du *Strychnos Nux vomica*), l'écorce de fausse angusture, qui provient du même Strychnos, la fève de Saint-Ignace (semences de l'*Ignatia amara*), etc. Ces alcaloïdes, auxquels on a ajouté dans ces derniers temps l'*igasurine* (Desnoix), paraissent être combinés, dans les Strychnos, avec un acide peu connu que Pelletier et Caventou ont nommé *igasurique*.

Strychnine, $C^{22}H^{22}Az^2O^2$ (Claus). — *Préparation.* On la retire de la noix vomique par un procédé analogue à celui qui sert à l'extraction de la quinine. La strychnine brute qui se dépose en cristaux de la solution alcoolique est toujours mélangée de brucine. Pour séparer les deux alcaloïdes, on les convertit en azotates qu'on fait cristalliser. L'azotate de strychnine, moins soluble que celui de brucine, se dépose en aiguilles. La solution concentrée laisse dépo

ser ensuite des cristaux plus volumineux d'azotate de brucine. Pour isoler l'un et l'autre alcaloïdes, on précipite l'azotate correspondant par l'ammoniaque, et l'on dissout la base dans l'alcool bouillant, qui l'abandonne en cristaux par le refroidissement.

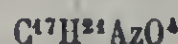
Propriétés. — La strychnine cristallise en octaèdres à base rectangle, quelquefois en prismes quadrilatères, terminés par des pyramides à quatre faces. Elle est incolore et sans odeur et d'une amertume excessive. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther et se dissout à peine dans l'alcool absolu. Elle se dissout aisément dans l'alcool ordinaire, dans le chloroforme et dans les huiles volatiles. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

La strychnine est un des poisons les plus terribles que l'on connaisse. Elle provoque, à très petite dose, de violents accès de tétanos.

Brucine, $C^{23}H^{26}Az^2O^4 + 4H^2O$. — La brucine, que l'on sépare de la strychnine par le procédé que nous avons indiqué, cristallise, par l'évaporation lente de sa solution dans l'alcool faible, en prismes clinorhombiques, souvent assez volumineux. Ces cristaux, qui renferment 4 molécules d'eau, s'effleurissent rapidement à l'air. Presque insoluble dans l'eau, la brucine se dissout aisément dans l'alcool, très-peu dans l'éther. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Expérience. — J'arrose de la brucine avec de l'acide azotique. Elle se colore immédiatement en rouge de sang et laisse dégager, à une douce chaleur, du gaz carbonique et des vapeurs qui renferment de l'azotite de méthyle. (Strecker.)

COCAÏNE.



$C^{17}H^{21}AzO^4$

La cocaïne a été retirée, par M. Niemann, des feuilles de coca (*Erythroxylon Coca*). Elle a été étudiée par MM. Woehler et Lossen.

Préparation. — On épuise à plusieurs reprises les feuilles de coca par de l'eau à 60 ou 80°; on précipite la solution par l'acétate de plomb, on filtre ; on débarrasse la liqueur filtrée de l'excès d'acétate en y ajoutant du sulfate de soude, puis, après avoir filtré de nouveau, on concentre la solution par l'évaporation. On y ajoute ensuite

du carbonate de sodium jusqu'à réaction faiblement alcaline ; enfin on agite avec de l'éther qui s'empare de la cocaïne et la laisse après l'évaporation.

Propriétés. — La cocaïne cristallise en prismes clinorhombiques à quatre ou six pans, incolores, inodores, fusibles à 98°. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout plus facilement dans l'alcool. Elle est très-soluble dans l'éther. Sa saveur est amère ; sa réaction légèrement alcaline. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle se dédouble en absorbant deux molécules d'eau, et se convertit en acide benzoïque, en alcool méthylique et en une base cristallisable l'*ecgonine*, $C^9H^{15}AzO^3 + H^2O$:



$$C^{17}H^{21}AzO^4 + 2H^2O = C^9H^{15}AzO^3 + CH^4O + C^7H^6O^2.$$

ACONITINE.



$C^{27}H^{40}AzO^{10}$

L'aconit napel (*Aconitum Napellus*) renferme, indépendamment de l'acide aconitique (page 645), une base qui en a été retirée par Geiger et Hesse. Elle se présente sous forme d'une poudre blanche ou de cristaux tabulaires, incolores, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool. Sa saveur est âcre et amère. Elle est très-vénéneuse. Son nitrate cristallise facilement.

ATROPINE.



$C^{17}H^{23}AzO^3$

Cet alcaloïde, dont on fait un si grand usage aujourd'hui dans le traitement des maladies des yeux, a été découvert en 1833 par Geiger et Hesse, et retirée par M. Mein de la belladone (*Atropa Belladonna*). M. Planta a démontré l'identité de l'atropine et de la *daturine* qu'on a retirée de la pomme épineuse (*Datura Stramonium*).

Préparation. — On réduit en poudre les racines de belladone et l'on fait digérer cette poudre pendant plusieurs jours avec de l'alcool. On passe, et après avoir ajouté à la teinture de la chaux éteinte ($\frac{1}{20}$ du poids de la racine), on filtre, et l'on acidule légèrement la liqueur par l'acide sulfurique. On filtre de nouveau et l'on distille les 2/3 de l'alcool. On concentre le reste à une douce chaleur, et l'on ajoute une solution concentrée de carbonate de

potassium jusqu'à ce que la liqueur, devenue neutre, commence à se troubler. Au bout de quelques heures, on sépare le précipité par le filtre et l'on ajoute à la liqueur filtrée du carbonate de potassium tant qu'il se forme un précipité d'atropine impure. Le lendemain, on recueille le dépôt sur un filtre, on l'exprime, on le fait sécher, puis on épuise par l'alcool à 96° cent. Après avoir décoloré la solution alcoolique par le charbon animal, on y ajoute 5 à 6 fois son volume d'eau et on l'abandonne dans un endroit frais et obscur. L'atropine s'en dépose au bout de 12 à 24 heures, sous forme d'aiguilles cristallines.

Propriétés. — L'atropine cristallise en aiguilles déliées fusibles à 90°. Elle se dissout dans 300 parties d'eau froide et presque en toutes proportions dans l'alcool. Elle est moins soluble dans l'éther. A 140° elle se volatilise, mais la plus grande partie se décompose.

L'atropine répand en brûlant l'odeur de l'acide benzoïque. Lorsqu'on la traite par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, il distille de l'aldéhyde benzoïque et il se forme de l'acide benzoïque. (Pfeiffer.)

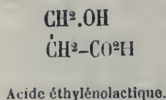
Chauffée avec de l'eau de baryte ou avec de l'acide chlorhydrique, l'atropine se dédouble en *tropine* et *acide tropique* (Lossen et Kraut) :



$$\underset{\text{Atropine.}}{C^{17}AzO^{3}} + H^{2}O = \underset{\text{Acide tropique.}}{C^{9}H^{10}O^{3}} + \underset{\text{Tropine.}}{C^{8}H^{15}AzO}$$

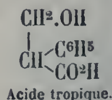
La tropine est une base énergique soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. De ce dernier véhicule, elle se dépose en tables fusibles à 61°.

L'acide tropique est le dérivé phénylique de l'acide hydracrylique ou éthylénolactique (page 622):



$$\begin{matrix} CH^{2}.OH \\ | \\ CH^{2}-CO^{2}H \end{matrix}$$

Acide éthylénolactique.

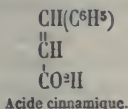


$$\begin{matrix} CH^{2}.OH \\ | \\ CH\begin{matrix} \diagup C^{6}H^{5} \\ \diagdown CO^{2}H \end{matrix} \end{matrix}$$

Acide tropique.

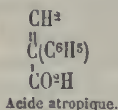
Il se présente en cristaux fins, fusibles à 117°. Par une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique ou l'eau de baryte, il perd

une molécule d'eau et se convertit en acide *atropique* $C^9H^8O^2$ qui est un isomère de l'acide cinnamique (page 765) :



$$\begin{array}{l} CH(C^6H^5) \\ \| \\ CH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

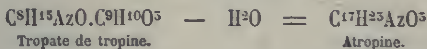
Acide cinnamique.



$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ C(C^6H^5) \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

Acide atropique.

L'acide tropique peut s'unir à l'atropine pour former un véritable sel. Chauffé pendant longtemps avec l'acide chlorhydrique faible, ce sel perd les éléments de l'eau et reconstitue l'atropine :



$$C^8H^{15}AzO.C^9H^{10}O^3 - H^2O = C^{17}H^{23}AzO^3$$

Tropate de tropine. Atropine.

Cette synthèse partielle de l'atropine a été effectuée par M. Ladenburg.

L'atropine est un violent poison.

On emploie en médecine la solution du *sulfate d'atropine*. Une seule goutte d'une solution, même étendue, de ce sel produit la dilatation de la pupille.

PIPÉRINE.



$C^{17}H^{19}AzO^3$

Cet alcaloïde se rencontre dans différentes espèces de poivre, particulièrement dans le poivre noir, d'où l'on peut l'extraire à l'aide de l'alcool. Il cristallise en prismes quadrilatères fusibles à 100°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau. Sa réaction est neutre. Ses sels sont peu définis. L'acide sulfurique le dissout en le colorant en rouge foncé. Distillée avec de la chaux sodée, la pipérine fournit la *pipéridine*, $C^5H^{11}Az$, alcaloïde liquide volatil, bouillant à 106°, et qui constitue une base secondaire $C^5H^{10}=AzH$.

THÉOBROMINE.

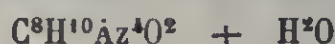


$C^7H^8Az^4O^2$

La théobromine est l'alcaloïde qui existe dans les fèves de cacao (*Theobroma Cacao*). Pour la préparer on épuise par l'eau le cacao

concassé et l'on précipite l'extrait aqueux par l'acétate de plomb. On sépare le précipité par le filtre, on débarrasse la liqueur filtrée de l'excès de plomb, par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et l'on évapore à siccité. Enfin on épuise le résidu par l'alcool absolu et l'on concentre la solution alcoolique. La théobromine cristallise. Elle se présente sous forme d'une poudre cristalline, douée d'une saveur amère, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle peut être sublimée. Elle est soluble dans l'ammoniaque.

CAFÉINE OU THÉINE.



$C^8H^{10}Az^4O^2 + H^2O$

La caféine a été extraite du café en 1821 par Pelletier et Caventou, Robiquet et Runge. Liebig, Pfaff et Wœhler en ont établi sa composition. On l'a rencontrée dans le café, le thé, le thé du Paraguay (feuille de l'*Ilex Paraguayensis*) et le guarana (fruits du *Paullinia sorbilis*). Ce dernier produit en renferme 5 pour 100. La caféine est la méthylthéobromine.

Préparation. — On retire ordinairement la caféine ou théine du thé. Pour cela on épuise à plusieurs reprises la poudre de thé par l'alcool froid, on précipite la teinture par le sous-acétate de plomb, on filtre, on dirige dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, pour la débarrasser de l'excès de plomb. On la réduit ensuite par l'évaporation au quart de son volume et, après l'avoir neutralisée par la potasse, on l'abandonne à la cristallisation. (Herzog.)

Propriétés. — La caféine forme de longues aiguilles soyeuses, incolores, légères. Elle perd son eau de cristallisation à 100°. Elle fond à 225° et se sublime sans altération à une température plus élevée. Elle est peu soluble dans l'eau froide et se dissout aisément dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Elle est très-peu soluble dans l'éther. Elle forme avec les acides des combinaisons définies.

Soumise à l'ébullition avec la potasse concentrée, la caféine dégage de la méthylamine. Chauffée avec l'eau de baryte, elle se dédouble en gaz carbonique et en *caféidine*, $C^7H^{12}Az^4O$, base soluble dans l'eau, et qui donne, entre autres produits, de la sarcosine, par une ébullition prolongée avec l'eau. Par l'action de l'eau de chlore ou de l'acide azotique, la caféine donne de la méthylamine, du chlorure de cyanogène et un acide $C^{12}H^{12}Az^4O^7$ que

Rochleder a nommé *amalique* et qui possède la composition de la *tétraméthyle-alloxantine*, $C^8(CH^3)^4Az^4O^7$. Cette réaction établit une relation entre la caféine et le groupe urique.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

On nomme ainsi des substances organiques complexes, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, éléments auxquels s'associe souvent une petite proportion de soufre. Elles se rapprochent par leur composition et par leurs propriétés de la matière coagulable qui existe dans le blanc d'œuf et dans le sérum du sang, et qu'on a désignée sous le nom d'*albumine*.

Les productions épidermiques et les substances insolubles qui se convertissent en gélatine ou en chondrine par l'ébullition se distinguent de l'albumine et de ses congénères par leur composition. Elles renferment moins de carbone et plus d'azote. Aussi a-t-on partagé les matières azotées neutres de l'économie en deux grandes classes, les matières albuminoïdes proprement dites, et les matières qui se rapprochent par leur composition de la substance insoluble qui forme le cartilage des os, et qui donne la gélatine par l'action de l'eau bouillante.

Les corps les plus importants qui forment le groupe des matières albuminoïdes sont les suivants :

Albumines . . .	Matières azotées coagulables par la chaleur, existant dans beaucoup de liquides de l'économie, particulièrement dans le blanc d'œuf et dans le sérum du sang.
Fibrine.	Matière azotée qui se dépose à l'état solide, pendant la coagulation du sang.
Caséine.	Matière azotée existant dans le lait, considérée comme identique avec l'albuminate sodique.
Globuline. . . .	Matière albuminoïde qu'on peut retirer des globules du sang.
Syntonine. . . .	Matière albuminoïde résultant de l'action de l'acide chlorhydrique très-faible sur la fibrine ou sur les fibres musculaires.
Myosine.	Matière albuminoïde contenue dans les fibres musculaires.
Vitelline	Matière albuminoïde du jaune d'œuf.
Hémoglobine . .	Matière cristallisable contenue dans les globules du sang.

Parmi les substances cartilagineuses et gélatineuses nous citerons :

L'osséine ou collagène, qui forme le cartilage des os et qui donne la *gélatine* par l'ébullition avec l'eau.

Le chondrogène, qui forme le cartilage des fausses côtes et qui donne la *chondrine* par l'ébullition avec l'eau

La kératine, ou matière de la corne.
L'élastine, ou matière du tissu élastique.
La fibroïne, ou matière des vers à soie, etc.
La nucléine, matière riche en phosphore existant dans les globules du pus, dans le cerveau, dans la laitance des poissons, etc.

Les substances appartenant à ces deux groupes possèdent la composition élémentaire suivante :

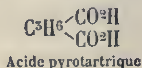
	SUBSTANCES APPARTENANT AU PREMIER GROUPE.	SUBSTANCES APPARTENANT AU SECOND GROUPE.
Carbone.	53,5	50,5
Hydrogène.	6,9	6,6
Azote	15,6	16,8
Oxygène.	23 à 22,4	26,1 à 23,1
Soufre	1 à 1,6	0,5 à 3,5
	100,0	100,0

Pour la plupart des matières albuminoïdes, on connaît deux modifications, une soluble et une insoluble. Ainsi la chaleur, les acides, l'alcool, convertissent l'albumine soluble en albumine insoluble, et celle-ci semble présenter à l'état de coagulation la même composition qu'à l'état soluble, ou à peu de chose près.

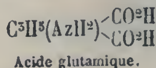
Les matières albuminoïdes insolubles, telles que l'albumine cuite, la globuline coagulée, la fibrine, la caséine, se dissolvent à l'aide d'une douce chaleur dans la potasse caustique, à laquelle elles cèdent une portion du soufre qu'elles renferment. La liqueur alcaline, sursaturée par l'acide acétique, laisse précipiter, sous forme de flocons, la matière qui etait dissoute.

Les solutions concentrées et bouillantes des alcalis décomposent toutes les matières albuminoïdes. Les principaux produits de cette décomposition sont l'acide carbonique, l'acide formique, le *glycocolle* (page 624) et son homologue, la *leucine*, $C^6H^{13}AzO^2$ (page 627), ainsi qu'une substance azotée qu'on a désignée sous le nom de *tyrosine* et qui renferme $C^9H^{11}AzO^3$ (page 696). Les autres produits de décomposition sont indiqués à l'article Albumine.

La leucine et la tyrosine prennent aussi naissance lorsqu'on soumet les matières albuminoïdes à une longue ébullition avec l'acide sulfurique étendu. Il se forme en même temps de l'acide aspartique (page 634) et de l'acide glutamique $C^5H^9AzO^4$, qui est l'acide amidé de l'acide pyrotartrique normal (page 643) :



Acide pyrotartrique



Acide glutamique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout les matières albuminoïdes insolubles : la solution se colore en bleu violacé, surtout au contact de l'air. (Caventou.)

Mises en contact avec de l'eau renfermant de 1 à 2 millièmes d'acide chlorhydrique, les matières albuminoïdes insolubles se gonflent et finissent par former une gelée transparente qui se dissout partiellement dans l'eau.

Sous l'influence d'oxydants énergiques, tels que l'acide chromique, le mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, les matières albuminoïdes donnent divers produits d'oxydation et de dédoublement, parmi lesquels nous signalerons particulièrement : 1° les acides volatils de la série $C^{n}H^{2n}O^{2}$, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque inclusivement (page 581) ; 2° les aldéhydes correspondantes ; 3° les nitriles (éthers cyanhydriques), parmi lesquels on a signalé l'acétonitrile (cyanure de méthyle), le propionitrile (cyanure d'éthyle) et le valéronitrile (cyanure de butyle) ; 4° l'acide benzoïque et l'aldéhyde benzoïque.

ALBUMINE.

On connaît deux modifications de l'albumine, une soluble et une insoluble.

L'albumine soluble existe en dissolution dans le blanc d'œuf et dans d'autres humeurs de l'économie animale. Le principe coagulable du sérum du sang est une matière très-analogue à l'albumine du blanc d'œuf. Quelques chimistes la désignent sous le nom de *sérine*.

Lorsqu'on évapore à une basse température ou dans le vide une solution filtrée de blanc d'œuf, l'albumine soluble finit par se dessécher en une masse solide, jaunâtre, transparente, d'apparence gommeuse. Dans cet état elle n'est point pure : elle reste combinée avec une trace d'alcali et mélangée avec une petite quantité de sels. Lorsqu'on la reprend par l'eau, elle s'y dissout de nouveau. Lorsqu'elle est parfaitement sèche, on peut même la chauffer à 100° sans lui faire perdre sa solubilité dans l'eau. On parvient à enlever, sinon la totalité, du moins la plus grande partie des sels qui existent dans le blanc d'œuf en même temps que l'albumine, en soumettant la solution de blanc d'œuf à la dialyse. (Graham.)

Lorsqu'on chauffe une solution de blanc d'œuf ou du sérum du sang, la liqueur commence à se troubler vers 70° et se coagule vers 75°, tantôt en flocons, tantôt en masse blanche, suivant sa concentration : la chaleur a converti l'albumine en sa modification insoluble.

Lorsqu'on étend l'albumine de l'œuf de 8 à 9 fois son volume d'eau et qu'on expulse avec soin, à une basse température, l'acide carbonique, dissous ou combiné avec l'albumine, on obtient une solution qui n'est plus coagulable par la chaleur. On lui restitue cette propriété si l'on y fait passer un courant de gaz carbonique. (Matthieu et Urbain.)

Lorsqu'on ajoute de l'alcool concentré à une solution d'albumine, il se forme un coagulum blanc qui devient insoluble dans l'eau, par l'action prolongée de l'alcool.

On admet généralement qu'il n'existe aucune différence de composition entre l'albumine soluble convenablement purifiée et l'albumine insoluble. Toutefois M. Schützenberger trouve que la différence est sensible.

Action des acides sur l'albumine. Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique précipitent l'albumine en flocons épais, qui retiennent une certaine quantité d'acide ; on parvient toutefois à enlever ce dernier par des lavages prolongés à l'eau.

L'action de l'acide azotique sur l'albumine est souvent mise à profit pour la recherche de cette matière dans les urines pathologiques. Un réactif plus sensible encore est l'acide métaphosphorique, qui précipite les plus petites traces d'albumine contenues dans une liqueur.

Les acides phosphorique ordinaire, acétique, lactique, ne précipitent pas la solution d'albumine.

Action des alcalis sur l'albumine. Lorsqu'on bat un blanc d'œuf, après y avoir ajouté quelques gouttes d'une solution très-concentrée de potasse, le tout se prend, au bout de quelques instants, en une masse demi-solide, molle, transparente, à laquelle on peut enlever l'excès de potasse par des lavages à l'eau froide. Le résidu est de l'albuminate de potasse, qui présente encore une réaction alcaline et auquel on peut enlever toute la potasse en excés par des lavages très-longtemps prolongés. Cet albuminate de potasse gélatineux se dissout dans l'eau bouillante. L'acide acétique précipite l'albumine de la solution.

Lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution d'albumine, on forme de même de l'albuminate de potasse : l'acide acétique ajouté à la liqueur en précipite de l'albumine devenue insoluble. La solution alcaline n'est pas coagulée par l'ébullition. Si l'on y ajoute quelques gouttes d'acétate de plomb, l'oxyde de plomb demeure dissous en présence d'un excès d'alcali. Portée à l'ébullition, la liqueur noircit : le soufre contenu dans l'albumine a formé du du sulfure de plomb.

L'albumine insoluble se dissout dans les alcalis ou les carbonates alcalins de manière à former des albuminates.

L'albumine se combine avec l'hydrate de chaux comme avec la potasse : un mélange de blanc d'œuf et de chaux éteinte constitue un lut très-résistant.

M. Schützenberger, en soumettant l'albumine et ses congénères à l'action de l'hydrate de baryum, en solution aqueuse, à une température de 140 à 150 degrés, a observé que ces corps se dédoublaient, par hydratation, en ammoniaque, acides carbonique, oxalique, sulfureux et acétique (ces trois derniers ne se trouvent qu'en très-faible proportion), ainsi qu'en produits cristallisables pour la plupart. Ces produits sont la tyrosine, les acides amidés de la série grasse $C^nH^{2n+1}AzO^2$, depuis l'acide amidobutyrique $C^4H^7(AzH^2)O^2$ jusqu'à l'acide amidoœnanthique $C^7H^{13}(AzH^2)O^2$ inclusivement. A côté de ces produits s'en trouvent d'autres, également cristallisables, qui diffèrent des premiers par une moindre teneur en hydrogène ; enfin il se forme dans la même réaction des acides amidés plus oxygénés, tels que l'acide malamique, l'acide diamidocitrique, les acides aspartique et glutamique (page 800).

D'après ces résultats, l'albumine et ses congénères peuvent être considérés comme renfermant les éléments de l'urée (peut-être de la guanidine), de la tyrosine, d'acides amidés de la série grasse et d'acides amidés plus oxygénés analogues à l'acide aspartique, tous ces corps s'étant unis avec élimination d'eau. La présence d'une certaine proportion d'un corps dextriniforme dans les produits de décomposition de l'albumine par la baryte permet de supposer que cette molécule complexe renferme aussi une amide de la cellulose ou de la matière amylacée.

Action des sels sur l'albumine. Un grand nombre de sels précipitent la solution d'albumine. L'acétate et le sous-acétate de plomb y forment un épais précipité qui est l'albuminate de plomb. Le sul-

fate de cuivre y forme un précipité bleu. Le sublimé corrosif donne un précipité blanc dans les solutions albumineuses même étendues. L'insolubilité de ce précipité a fait préconiser l'albumine comme l'antidote du sublimé corrosif.

Les solutions d'albumine ne sont pas précipitées par les solutions de chlorure de sodium, de sulfate de sodium; mais lorsqu'on ajoute de l'acide acétique au mélange, il se forme un précipité. Réciproquement, la solution d'albumine additionnée d'acide acétique est précipitée par une solution de chlorure ou de sulfate de sodium. (Panum.)

Incinérée, l'albumine soluble ou insoluble laisse un résidu de phosphate calcique dont il est presque impossible de la débarrasser.

FIBRINE.

Lorsque le sang, récemment tiré de la veine, est abandonné à lui-même, il se coagule spontanément au bout de quelques minutes, et se partage bientôt en un liquide jaunâtre qu'on nomme *sérum*, et un coagulum rouge qui est le *caillot*. Le caillot renferme les globules du sang emprisonnés dans une matière albuminoïde insoluble. Cette matière est la fibrine. On admet aujourd'hui qu'elle se forme pendant la coagulation, aux dépens de deux matières solubles qui sont contenues l'une et l'autre, à l'état de dissolution, dans la partie liquide du sang qu'on nomme *plasma*. L'une de ces matières a reçu le nom de *fibrinogène*; l'autre est la matière *fibrino-plastique* ou *paraglobuline*. On est parvenu à isoler ces deux corps : lorsqu'on les mêle en présence de l'eau et d'une certaine quantité de chlorure de sodium, le tout se dissout d'abord et la liqueur se coagule bientôt spontanément : le coagulum est la fibrine. (Hoppe-Seyler.)

Quoi qu'il en soit, on peut obtenir la fibrine sous forme de masses fibreuses lorsqu'on bat le sang frais. Celui-ci ne se coagule pas dans ce cas, mais l'élément coagulable s'attache en flocons rouges à la baguette avec laquelle on agite le sang. En lavant ces flocons à grande eau; on les débarrasse des globules rouges qui y adhèrent,et on les obtient sous forme de masses blanches ou grisâtres, élastiques, d'apparence fibreuse. Cette matière est entièrement insoluble dans l'eau pure. Elle se dissout dans les lessives

légèrement alcalines, et même, à l'aide d'une douce chaleur, dans les solutions de certains sels, présentant une légère réaction alcaline. Elle décompose le peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau.

Abandonnée à elle-même pendant les chaleurs de l'été, elle se putréfie très-rapidement et se convertit en un liquide noirâtre, qui renferme de l'albumine. Il se forme en même temps de la leucine et des acides butyrique et valérique.

Traitée par l'acide chlorhydrique concentré, la fibrine se dissout en formant une liqueur bleue. Lorsqu'on introduit la fibrine encore humide dans de l'eau additionnée d'un ou deux millièmes d'acide chlorhydrique concentré, elle se gonfle et devient transparente de manière à former une gelée. Au bout de quelque temps elle se dissout, quoique avec difficulté, dans le liquide, qui renferme alors une substance qui paraît identique avec la syntonine. (Voir plus loin.)

Lorsqu'on fait digérer, vers 40°, la fibrine gonflée par l'acide chlorhydrique avec du suc gastrique ou avec le ferment qu'on en peut retirer et qui est la *pepsine*, la fibrine se dissout entièrement et se convertit en un corps soluble et dialysable qu'on nomme *peptone*. Ce corps et ses analogues se forment pendant la digestion des matières albuminoïdes.

Le chlorure de sodium possède la propriété de dissoudre, dans certaines circonstances, la fibrine. Lorsqu'on soumet à la dialyse (page 212) une semblable solution, le sel passe dans le liquide extérieur, et il reste sur le dialyseur une solution limpide présentant tous les caractères d'une solution d'albumine de l'œuf. (A. Gautier.)

MYOSINE.

M. Kühne a désigné sous ce nom la matière albuminoïde qui est contenue à l'état de dissolution dans la gaine des fibres musculaires (sarcolemme) et qui possède la propriété de se coaguler spontanément après la mort, produisant ainsi le phénomène de la rigidité cadavérique.

La myosine est insoluble dans l'eau ainsi que dans une solution saturée de sel marin, mais elle se dissout dans une solution de sel marin au dixième. Pour la retirer des muscles on peut employer le procédé suivant. La chair, hachée et décolorée par des lavages à

l'eau, est broyée avec du sel marin en poudre et le tout est additionné d'une quantité d'eau suffisante pour obtenir une solution à 10 pour 100. Après une digestion de quelques heures, à froid, la liqueur est jetée sur un filtre et mise en contact avec des fragments de sel gemme. Celui-ci, en se dissolvant, précipite la myosine en flocons.

Récemment précipitée, la myosine se dissout dans une solution de sel marin au dixième. La dessiccation lui fait perdre cette propriété. L'acide chlorhydrique très-étendu la dissout et la transforme bientôt en syntonine.

SYNTONINE.

On peut extraire ce corps de la chair musculaire. Après l'avoir hachée et lavée à l'eau, on la délaye dans une grande quantité d'eau additionnée d'un millième d'acide chlorhydrique. Les parcelles de viande se gonflent et se dissolvent abondamment dans le liquide. On passe à travers une toile en exprimant, puis on filtre, et l'on neutralise exactement le liquide filtré par le carbonate de sodium. La syntonine se précipite en flocons gélatineux, incolores, qui se ressemblent et se dessèchent sur le filtre sous forme de peaux élastiques.

La syntonine se dissout dans l'eau faiblement acidulée d'acide chlorhydrique. Elle se dissout aussi dans l'eau de chaux ou dans l'eau renfermant 1 pour 100 de carbonate de sodium.

HÉMOGLOBINE.

On nomme ainsi la matière cristalline qu'on peut retirer des globules du sang, et qu'on avait d'abord désignée sous le nom d'*hématocristalline*.

Préparation. — On divise un caillot sanguin et on le broie avec un égal volume d'eau jusqu'à ce qu'il soit entièrement déchiré. On passe le tout à travers un linge, et l'on soumet le liquide rouge à la congélation, ou bien on le traite par de petites quantités d'éther, en agitant jusqu'à ce que les globules soient dissous. Le liquide dégelé ou celui qu'on a traité par l'éther, étant abandonné à lui-même, laisse déposer un coagulum qui emprisonne tous les globules non dissous. Après avoir filtré le liquide, on l'acidule très-légèrement par l'acide acétique, et l'on ajoute de l'alcool, tant que

le précipité d'abord formé se dissout. La liqueur rouge, refroidie à 0° pendant quelques heures, se prend en une masse de cristaux qu'on recueille sur un filtre. Après les avoir comprimés, on les lave à l'alcool faible et à l'eau, tous deux refroidis à 0°. On les purifie en les dissolvant dans l'eau à 10° et évaporant la solution dans le vide, ou bien on y ajoute de l'alcool, et l'on refroidit la liqueur à 0°.

Composition. — L'hémoglobine ainsi préparée possède à peu près la composition des matières albuminoïdes, à cela près qu'elle renferme une petite quantité de fer. Voici sa composition d'après M. Hoppe-Seyler :

Carbone	54,18
Hydrogène	7,2
Azote	16,2
Oxygène	21,5
Fer	0,42
Soufre	0,7

Propriétés. — L'hémoglobine se présente sous forme de cristaux qui sont différents suivant l'espèce de sang d'où on les a retirés. Généralement ces cristaux appartiennent au système orthorhombique. Ceux du sang humain présentent sous le microscope la forme qu'indique la figure 133. Ils sont rouges et biréfringents. Ils renferment de l'eau de cristallisation.



Fig. 133.

Ils se dissolvent dans l'eau ; et plus facilement dans les liqueurs faiblement alcalines.

La solution rouge de l'hémoglobine (oxyhémoglobine) présente un caractère optique important. Lorsqu'on décompose par un prisme la lumière qui a traversé une solution étendue d'hémoglobine, le spectre ainsi formé montre deux bandes noires (bandes d'absorption) entre les lignes D et E de Fraunhofer (page 324). (Stokes.)

Les cristaux d'hémoglobine renferment de l'oxygène qui y est faiblement combiné et qu'on peut en chasser en l'exposant dans le vide (Hoppe-Seyler.) L'hémoglobine oxygénée est désignée sous le

nom d'*oxyhémoglobine*. L'hémoglobine privée d'oxygène absorbe de nouveau ce gaz, lorsqu'on la met en contact avec lui. Chose curieuse, l'oxyde de carbone chasse l'oxygène de l'hémoglobine et prend sa place. (Cl. Bernard.) Cette combinaison d'hémoglobine et d'oxyde de carbone est soluble dans l'eau.

La solution d'oxyhémoglobine cède son oxygène à certains agents réducteurs tels que l'hydrogène sulfuré. L'hémoglobine *réduite* donne un spectre d'absorption qui montre une bande unique, située entre les deux bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine.

L'hémoglobine décompose le peroxyde d'hydrogène. Elle se décompose elle-même avec une grande facilité. Il suffit de dessécher les cristaux au-dessus de 0° pour qu'ils s'altèrent. La solution aqueuse d'hémoglobine se décompose spontanément au bout de quelques heures, à la température de 15° et au-dessus. Les acides, même faibles, favorisent cette décomposition, qui se manifeste par un changement de couleur. La belle teinte rouge de l'hémoglobine est remplacée par une teinte brune. Dans ces conditions, l'hémoglobine se dédouble en une matière albuminoïde (globuline) et en un pigment ferrugineux qu'on désigne sous le nom d'*hématine*. En même temps une petite quantité d'acides gras est mise en liberté. (Hoppe-Seyler.)

Hématine. — L'hématine a reçu différents noms. M. Lecanu, qui l'a d'abord étudiée, l'avait nommée *hématosine*. Convenablement purifiée, elle se présente sous forme d'une poudre amorphe, d'un bleu noir, assez stable, puisqu'elle supporte sans se décomposer une température de 180°. Elle renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et du fer. Incinérée, elle laisse 12,8 pour 100 d'oxyde de fer.

Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle se dissout dans les alcalis, dans l'ammoniaque et dans les acides, assez facilement dans l'alcool ammoniacal ou dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Ces solutions sont d'un brun rouge. L'hématine forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisable en lamelles rhomboïdales : ces cristaux sont caractéristiques et très faciles à reconnaître au microscope (chlorhydrate d'hématine ou hémine).

Hématoïdine. — Ce corps est sans doute un produit de décomposition de l'hémoglobine. M. Virchow l'a rencontré à l'état de

cristaux orangés dans d'anciens foyers hémorrhagiques du cerveau. On le trouve aussi dans le sang exposé à l'air, dans le sang extravasé. On le retire assez facilement des corps jaunes renfermés dans l'ovaire de la vache, en les broyant avec du verre, faisant digérer pendant quelques jours avec du chloroforme. Après l'évaporation de la solution jaune chloroformique il reste un résidu qu'on épuise par l'éther pour le débarrasser des corps gras.

L'hématoïdine cristallise en petits prismes transparents, rouge orangé. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme, qu'elle colore en jaune d'or, et dans le sulfure de carbone, qu'elle colore en rouge. Elle offre quelques analogies avec la bilirubine (page 816).

GLOBULINE.

Berzelius a nommé ainsi la matière albuminoïde coagulable qu'on peut retirer des globules du sang et qu'on considère aujourd'hui comme un produit de dédoublement de l'hémoglobine. Cette matière ou une substance analogue existe dans le cristallin. Pour l'obtenir on broie des cristallins de bœuf avec de l'eau et on filtre la liqueur. On obtient ainsi une solution de globuline. Celle-ci se rapproche beaucoup de l'albumine par ses propriétés. Lorsqu'on la chauffe, elle se trouble à 73°, mais ne se coagule complètement qu'à 93°. Elle n'est précipitée ni par l'acide acétique, ni par les alcalis. Mais lorsqu'on neutralise ces solutions acides ou alcalines, il se forme un précipité. Une solution de globuline est précipitée par un courant de gaz carbonique.

CASÉINE.

Lorsqu'on ajoute à du lait un acide quelconque, il s'y forme immédiatement un coagulum épais qui est dû à la caséine. L'acide lactique, qui se développe dans le lait par la fermentation du sucre de lait (p. 673), produit lui-même cette précipitation. On dit alors que le lait se caille. Le précipité est formé par une matière albuminoïde à laquelle on a donné le nom de caséine et qu'on envisage comme identique avec l'albumine coagulée.

La caséine se dissout dans les liqueurs alcalines et même dans

certains sels alcalins, tels que le carbonate et le phosphate de sodium. C'est dans cet état qu'elle est contenue dans le lait qui est alcalin à l'état frais. Cette solution d'albuminate alcalin à laquelle on donne le nom de caséine soluble, soumise à l'évaporation, se couvre de pellicules. Elle est précipitée en flocons par l'acide acétique, qui s'empare de l'alcali. Elle est coagulée aussi par le suc gastrique, qui est acide et qui renferme un ferment qu'on désigne sous le nom de *pepsine*. Ce ferment existe dans la *présure* qu'on prépare avec le quatrième estomac des veaux, et dont on se sert pour cailler le lait écrémé, en vue de la préparation du fromage. La caséine plus ou moins altérée par la fermentation putride forme, en effet, la base des différentes espèces de fromage.

GÉLATINE.

Les os renferment une matière cartilagineuse qu'on peut isoler en épuisant par l'acide chlorhydrique les sels minéraux qu'ils renferment, c'est-à-dire le phosphate et le carbonate calciques. Il reste une matière demi-transparente, élastique, qui présente la forme de l'os lui-même. Cette matière, qu'on a nommée *osséine* ou *collagène*, est insoluble dans l'eau froide, mais par une longue ébullition, ou, plus rapidement, par digestion avec de l'eau chauffée à quelques degrés au-dessus de 100°, elle se dissout et forme une solution qui se prend par le refroidissement en une gelée transparente. Le corps qui résulte de cette transformation se dissout en petite quantité dans l'eau froide, en abondance dans l'eau bouillante, et la solution faite à chaud se prend en gelée par le refroidissement. De là le nom de gélatine.

D'autres tissus de l'économie animale possèdent la propriété de se convertir en gélatine par l'ébullition avec l'eau. Il en est ainsi du tissu cellulaire, de la peau, des écailles et de la vessie natatoire des poissons. La vessie natatoire des esturgeons, qui arrive dans le commerce sous le nom de *colle de poisson*, fournit par l'ébullition avec l'eau une gélatine très pure.

Les matières qui se convertissent en gélatine possèdent à peu de chose près la même composition que la gélatine elle-même. On ne sait donc rien de précis sur le changement que l'eau bouillante leur fait éprouver.

La gélatine sèche se présente sous forme de plaques transpa-

rentes, sonores, jaunâtres, ou plus ou moins colorées en brun, suivant leur épaisseur et leur pureté.

La solution aqueuse est précipitée par l'alcool en flocons blancs. Les acides ne la précipitent point, à l'exception de l'acide tannique, qui y forme un coagulum épais, combinaison de tannin et de gélatine. L'action du tannin sur les matières gélatineuses est mise à profit dans la fabrication du cuir que l'on obtient en laissant en contact les peaux vertes ou fraîches, préalablement gonflées, avec le tan, c'est-à-dire avec de l'écorce de chêne grossièrement pulvérisée, qui renferme, comme on sait, de l'acide tannique.

Lorsqu'on ajoute une solution de chlore à une solution de gélatine, il se forme un trouble blanc, qui se convertit, en présence d'un excès de chlore, en un précipité floconneux.

Les solutions de gélatine sont précipitées par le chlorure de platine et par le sublimé corrosif, mais non par l'alun, les sels de plomb, de cuivre, d'argent, etc. Soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, la gélatine se convertit en leucine (p. 627) et en une substance que Braconnot a nommée sucre de gélatine, et qui est le glycocolle (page 624).

Chondrine. — Les cartilages des fausses côtes, soumis à une ébullition très prolongée avec de l'eau, se dissolvent en formant une liqueur qui se prend en gelée par le refroidissement. Cette matière gélatineuse est la chondrine. Elle se distingue de la gélatine par la propriété que possède sa solution aqueuse de donner des précipités avec tous les acides, et avec un très grand nombre de sels métalliques. L'alun y forme un précipité floconneux abondant.

PRODUITS DE DÉSASSIMILATION.

Les substances que nous venons de décrire très sommairement, et d'autres qui font partie des humeurs et des tissus de l'économie animale, subissent dans l'organisme des transformations diverses. Elles tirent leur origine du règne végétal, qui seul peut élaborer des matières aussi complexes. Avec les aliments elles passent dans l'organisme des animaux qui les assimilent, et ce travail d'assimilation ne fait éprouver à ces matières azotées que des modifications peu profondes. Mais une fois fixées dans les tissus, elles n'y demeurent point indéfiniment, car tout change et se renouvelle

incessamment dans l'économie. Devenues impropres à la vie, elles disparaissent à leur tour, emportées par ce grand mouvement d'oxydation qui fait de l'économie un foyer permanent de combustion lente. Une partie notable de l'oxygène qui arrive dans les poumons, à chaque inspiration, pénètre dans le sang, et se convertit dans le système capillaire et dans l'intimité des tissus en gaz carbonique. Ce gaz qui revient au poumon dans le sang veineux, est exhalé dans chaque expiration. L'air expiré en renferme de 4 à 5 pour 100.

Le gaz carboniqne emporte la plus grande partie du carbone qui entrait dans la composition des corps organiques brûlés pendant les phénomènes de la respiration. L'hydrogène de ces corps est éliminé sous forme d'eau. Mais que devient leur azote? Chez l'homme et chez un grand nombre d'animaux supérieurs, l'azote est éliminé par l'urée que renferment les urines. Telle est, dans ses traits principaux, cette grande fonction de la respiration, source de la chaleur chez tous les animaux.

Mais comment s'accomplit cette oxydation lente, qui constitue l'essence des phénomènes de la respiration, ainsi que Lavoisier l'a démontré le premier? Les matières organiques propres à être oxydées sont-elles brûlées du premier coup, ou cette oxydation parcourt-elle des phases successives, de telle sorte qu'entre les produits complexes qui doivent disparaître et les derniers termes de leur oxydation, il existe un certain nombre de termes intermédiaires? Tout porte à penser que cette dernière opinion est la vraie. On a rencontré, en effet, dans les tissus et dans les humeurs de l'économie, un grand nombre de corps qui possèdent une composition plus ou moins complexe, et qui sont les produits, et comme les témoins, de ce travail de simplification successive, de *désassimilation,* comme on dit.

Il ne faudrait pas croire, d'un autre côté, que toutes les réactions chimiques qui se passent dans l'économie sont des phénomènes d'oxydation. Avant de s'oxyder définitivement et d'être rejetées de l'économie, les matières organiques ingérées ou celles qui font partie de nos tissus et de nos humeurs, peuvent subir des transformations diverses, principalement des dédoublements par hydratation, quelquefois même des complications moléculaires. On connaît à cet égard la célèbre expérience de F. Woehler qui, ayant administré à des chiens de l'acide benzoïque, a retrouvé dans leur

urine de l'acide hippurique. L'analyse a signalé dans l'économie la présence d'une foule de matières organiques plus ou moins complexes, à composition définie, azotées ou non azotées, et qui sont les produits de ces réactions variées. De telles réactions s'accomplissent et dans le sang et dans les tissus, principalement dans les organes glandulaires, tels que le foie. Dans l'impossibilité où nous sommes de décrire tous ces *produits de désassimilation*, nous nous bornons à mentionner brièvement les plus importants.

LÉCITHINE.



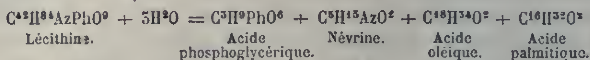
$C^{42}H^{84}AzPhO^{9}$

M. Gobley a donné ce nom à une matière grasse, phosphorée, autrefois signalée dans le cerveau par Vauquelin. Elle existe dans le cerveau et dans les nerfs. Ce corps ou un corps très voisin de lui a été décrit récemment par M. Liebreich, sous le nom de *protagon*.

M. Gobley a retiré la lécithine du jaune d'œuf. Pour cela on épuise des jaunes d'œuf par un mélange d'alcool et d'éther. On ajoute à la solution alcoolique et éthérée une solution alcoolique de chlorure de cadmium : il se forme un précipité blanc floconneux qu'on purifie par des lavages à l'alcool et à l'éther. Ce précipité est une combinaison de chlorure de cadmium et de chlorhydrate de lécithine. On le délaye dans l'éther et on le décompose par l'hydrogène sulfuré : il se précipite du sulfure de cadmium, et du chlorhydrate de lécithine reste en solution et peut être obtenu par évaporation, sous forme d'une masse analogue à la cire. La solution alcoolique de ce chlorhydrate étant décomposée par l'oxyde d'argent, la lécithine est mise en liberté et reste, après l'évaporation, sous forme d'une masse homogène translucide. On peut aussi précipiter la lécithine par le chlorure de platine, au lieu de chlorure de cadmium. (Strecker.)

La lécithine est très altérable, ainsi que toutes ses combinaisons. Elle se décompose rapidement lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique du chlorhydrate avec de l'eau de baryte : il se précipite de l'oléate et du palmitate de baryum, il se forme du phosphoglycérate de baryum, et il reste en dissolution une base organique qui a été désignée sous le nom de *névrine*. (Liebreich.)

Strecker représente ce dédoublement intéressant par l'équation suivante :



$$C^{42}H^{84}AzPhO^{9} + 3H^{2}O = C^{3}H^{9}PhO^{6} + C^{5}H^{13}AzO^{2} + C^{18}H^{34}O^{2} + C^{16}H^{32}O^{2}$$

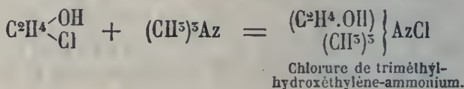
Lécithine. — Acide phosphoglycérique. — Névrine. — Acide oléique. — Acide palmitique.

La névrine est une base oxygénée dont la constitution est connue. C'est l'hydrate de triméthyl-hydroxéthylène-ammonium :



$$\left.\begin{matrix}(C^{2}H^{4}.OH)' \\ (CH^{3})^{3}\end{matrix}\right\} Az.OH$$

Le chlorure de cette base ammoniée se forme, par synthèse, lorsqu'on fait réagir le glycol chlorhydrique sur la triméthylamine (A. Wurtz) :



$$C^{2}H^{4}\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown Cl\end{matrix} + (CH^{3})^{3}Az = \left.\begin{matrix}(C^{2}H^{4}.OH) \\ (CH^{3})^{3}\end{matrix}\right\} AzCl$$

Chlorure de triméthyl-hydroxéthylène-ammonium.

La névrine est identique avec une base que Strecker avait retirée de la bile et désignée sous le nom de *choline*.

CHOLESTÉRINE.



$C^{26}H^{44}O$

Ce corps est très répandu dans l'organisme. On le trouve dans la bile ; il est l'élément principal de la plupart des calculs biliaires. On le rencontre, en outre, en petite quantité, dans le sérum du sang, dans le cerveau, dans le jaune d'œuf, dans le pus, dans le liquide des hydrocèles, etc.

Sa solubilité dans l'alcool et surtout dans l'éther, et la facilité avec laquelle il cristallise de ses solutions permettent de l'isoler facilement. La cholestérine se dépose ordinairement en lames rhomboïdales minces et brillantes. Elle fond à 145° et peut être sublimée, à l'abri du contact de l'air, à 350°.

La cholestérine peut former avec les acides des combinaisons neutres, analogues aux éthers : elle paraît jouer le rôle d'un alcool monoatomique.

Les principaux éléments organiques de la bile sont deux acides complexes, tous deux azotés, et dont l'un renferme, en outre, du soufre : ce sont les acides glycocholique et taurocholique. Ces acides ne sont pas contenus dans la bile de tous les animaux. On les a surtout retirés de la bile de bœuf. Ils entrent aussi dans la composition de la bile humaine. La bile renferme, en outre, des matières colorantes dont la plus importante est la bilirubine. Nous allons décrire sommairement tous ces corps.

ACIDE GLYCOCHOLIQUE.



$C^{26}H^{43}AzO^{6}$

Il est contenu dans la bile sous forme de glycocholate de sodium. On peut obtenir ce sel, à l'état cristallisé, avec la bile de bœuf. Pour cela, on décolore cette dernière avec le charbon animal, on filtre, on évapore le liquide et, après avoir desséché parfaitement le résidu, on le fait dissoudre dans l'alcool absolu ; on introduit la solution dans un flacon, et l'on ajoute, avec précaution, de l'éther, de manière à former deux couches. Celles-ci se mêlent lentement et le glycocholate de sodium se dépose en cristaux. (Plattner.)

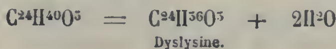
La solution de ce sel, additionnée d'acide sulfurique étendu, se trouble et laisse bientôt déposer l'acide glycocholique sous forme d'aiguilles fines.

Cet acide est peu soluble dans l'eau et dans l'éther. Il se dissout dans l'alcool. Il exerce le pouvoir rotatoire à droite. (Hoppe-Seyler.) Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il se dédouble en acide *cholalique* et en glycocolle (page 624) (Strecker) :



$$\underset{\text{Acide glycocholique.}}{C^{26}H^{43}AzO^{6}} + H^{2}O = \underset{\text{Acide cholalique.}}{C^{24}H^{40}O^{5}} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^{2}H^{5}AzO^{2}}$$

Acide cholalique. — Il existe à l'état amorphe et à l'état cristallisé. Il se dépose de sa solution éthérée en prismes à 4 pans terminés en biseaux et renfermant deux molécules d'eau de cristallisation. Par une longue ébullition avec les acides, il se convertit en un corps résineux que Berzelius a nommé *dyslysine :*



$$C^{24}H^{40}O^{5} = \underset{\text{Dyslysine.}}{C^{24}H^{36}O^{3}} + 2H^{2}O$$

ACIDE TAUROCHOLIQUE.


$C^{26}H^{43}AzSO^{7}$

Cet acide reste à l'état de sel de sodium, dans la solution éthérée qui a laissé déposer du glycocholate de sodium. On ne l'a pas encore obtenu à l'état cristallisé. Il exerce le pouvoir rotatoire à droite.

Soumis à l'ébullition avec des acides étendus ou avec des alcalis, il se dédouble en acide cholalique et en taurine (Strecker) :


$$\underset{\text{Acide taurocholique.}}{C^{26}H^{45}AzSO^{7}} + H^{2}O = \underset{\text{Acide cholalique.}}{C^{24}H^{40}O^{5}} + \underset{\text{Taurine.}}{C^{2}H^{7}AzSO^{3}}$$

La *taurine*, découverte par Léopold Gmelin, a été décrite page 605.

BILIRUBINE.

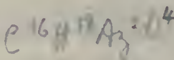

$C^{16}H^{18}Az^{2}O^{3}$

Cette matière existe dans la bile et dans les calculs biliaires de l'homme. Pour la retirer de ces derniers, qui la renferment à l'état de pigment calcaire, on les broie, et on les épuise successivement par l'éther, qui enlève la cholestérine, puis par l'eau bouillante et par le chloroforme. La matière colorante reste dans le résidu à l'état de combinaison calcaire : pour la décomposer on ajoute de l'acide chlorhydrique, on dessèche le tout, et l'on épuise la matière sèche par le chloroforme. La solution chloroformique laisse après l'évaporation un résidu qui renferme, indépendamment de la bilirubine, trois autres pigments biliaires que nous ne ferons que mentionner : la biliprasine, la bilifuscine et la bilihumine. L'alcool extrait de ce résidu la bilifuscine. Le nouveau résidu, repris par le chloroforme, lui cède la bilirubine, que l'alcool précipite en flocons orangés de la solution chloroformique.

La bilirubine s'obtient, en petits cristaux d'un rouge foncé, par l'évaporation de sa solution dans le chloroforme. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther et dans l'alcool. Elle se dissout dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. Elle est très soluble dans les alcalis, en formant une solution rouge

orangé qui devient d'un jaune pur par l'addition d'eau. L'acide chlorhydrique en précipite la bilirubine. La solution ammoniacale de bilirubine donne des précipités avec les chlorures de calcium et de baryum et avec l'acétate de plomb.

BILIVERDINE.





Lorsqu'on agite au contact de l'air une solution de bilirubine dans la soude, elle verdit en attirant l'oxygène. L'acide chlorhydrique précipite la biliverdine de la solution.

C'est une poudre d'un vert vif, insoluble dans l'eau, l'éther et le chloroforme, soluble dans l'alcool. Elle renferme un atome d'oxygène de plus que la bilirubine.

Ajoutons qu'on a encore signalé dans la bile la présence d'autres matières colorantes, la bilifuscine, $C^{16}H^{20}Az^2O^4$, la biliprasine, $C^{16}H^{22}Az^2O^6$, et la bilihumine.

Parmi les produits de désassimilation, nous citerons encore :

La *leucine*, $C^6H^{13}AzO^2$, qui appartient à la série homologue du glycocolle (p. 627), et qu'on a rencontrée dans un grand nombre d'organes, surtout dans le pancréas, les glandes salivaires, la rate, le foie.

La *tyrosine*, $C^9H^{11}AzO^3$, corps cristallisable en aiguilles fines, qu'on a extrait du pancréas et de la rate (page 754).

On sait d'ailleurs que la leucine et la tyrosine ont été obtenues directement par l'action des alcalis sur les matières azotées complexes (p. 803).

L'*acide hippurique*, $C^9H^9AzO^3$, dont nous avons indiqué l'origine page 791.

L'*acide urique*, $C^5H^4Az^4O^3$, qui existe en petite quantité dans l'urine humaine, et qui constitue, en grande partie, l'urine des oiseaux et des reptiles (page 646).

L'*allantoïne*, $C^4H^6Az^4O^3$, produit d'oxydation de l'acide urique, que Vauquelin et Buniva ont extrait autrefois des eaux de l'amnios

de la vache et qu'on a aussi rencontré dans l'urine des jeunes veaux (voy. page 651).

Divers autres produits se rattachent à l'acide urique. Ce sont :

La *xanthine*, $C^5H^4Az^4O^2$, matière jaune que Proust a découverte dans certains calculs rares (calculs xanthiques) et qu'on rencontre aussi en petite quantité dans les muscles, dans le pancréas, dans le foie, dans l'urine.

L'*hypoxanthine* ou *sarcine*, $C^5H^4Az^4O$, corps blanc amorphe que Scherer a retiré de la rate, et dont Strecker a signalé l'existence dans le tissu musculaire. L'hypoxanthine forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisable. Elle offre des rapports de composition intéressants avec la xanthine et l'acide urique :

Acide urique,	$C^5H^4Az^4O^3$
Xanthine,	$C^5H^4Az^4O^2$
Hypoxanthine,	$C^5H^4Az^4O$

Lorsqu'on fait bouillir l'hypoxanthine avec l'acide azotique, elle se convertit en un corps nitrogéné. Sous l'influence des agents réducteurs, tels que le sulfate ferreux, ce corps nitrogéné se convertit en *guanine*, $C^5H^5Az^5O$. Ce dernier corps a été d'abord retiré du guano. On l'a rencontré dans le tissu du pancréas.

TABLE DES MATIÈRES

29 868. — Imp. Lahure, rue de Fleurus, 9, à Paris